A Monsieur Duvernne P.30.908(1847)

Pharmacien en chef de la Charité

Hommage de l'auteur.

Lhermite

1847

Phenomènes Chimiques

produits par les courans Electriques

Lhermite

1847

Lhermite

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
BIBLIOTHÈQUE

P 5 292(1847) 2

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS.

UNIVERSITÉ DE FRANCE. ACADÉMIE DE PARIS.

CONCOURS POUR L'AGRÉGATION.

PHÉNOMÈNES CHIMIQUES PRODUITS PAR LES COURANTS ÉLECTRIQUES.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ECOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS,

Le 19 février 1847,

PAR M. LHERMITE,

Licencié ès sciences physiques,
membre de la société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques,
ex interne des hôpitaux civils de Paris.



ÉCOLE ... BIBLIOTHÈQUE ... PARIS

PARIS.

IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,

RUE RACINE, 28, PRÈS DE L'ODÉON.

1847.

MEMBRES DU JURY.

	MM.
Président.	ORFILA.
Juges.	BALARD. F. BOUDET. BUSSY. CAVENTOU. GAUTHIER DE CLAUBRY. SOUBEIRAN.

CANDIDATS.

MM. GRASSI.
LHERMITE.
LOIR.
ROBIQUET.

PHÉNOMÈNES CHIMIQUES

PRODUITS

PAR LES COURANTS ÉLECTRIQUES.


BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE PARIS

Lorsqu'on réunit, au moyen d'un fil de cuivre, les deux pôles d'une pile en activité, ce fil ne semble d'abord nullement modifié dans son état physique par les circonstances où on l'a placé. Cependant il a acquis des propriétés nouvelles; si on lui présente de la limaille de fer, cette limaille s'y attache, et si l'on y regarde attentivement, on s'aperçoit bientôt qu'elle ne se dispose pas d'une manière quelconque à la surface du fil: la ligne de plus grande dimension des parcelles métalliques se place toujours tangentiellement à la surface convexe, et perpendiculairement aux arêtes du fil. Présente-t-on celui-ci à une aiguille aimantée, il trouble son équilibre et tend à la mettre en croix avec lui.

Remplacez le fil de cuivre par un fil de tel autre métal que ce soit, ou même par une chaîne de métaux divers soudés bout à bout, vous observerez toujours les mêmes phénomènes, à l'intensité près. Si quelqu'un des fils de la chaîne n'a qu'un petit diamètre, il pourra, si la pile est énergique, rougir dans toute sa longueur, se volatiliser même, ou brûler s'il est oxydable.

Le fil simple ou multiple prend donc quelque chose aux extrémités de la pile, ou à l'une d'elles: ce quelque chose, on l'appelle un courant, et l'on convient de le regarder comme se dirigeant à travers le fil du pôle positif au pôle négatif; mais arrivé là, il ne s'y arrête pas, il continue son chemin à travers la pile et marche conséquemment dans celle-ci du pôle

négatif au pôle positif. Si la chaîne métallique est interrompue et que le circuit soit complété par un liquide formé d'éléments multiples, des phénomènes d'un autre ordre se manifestent, dont l'ensemble constitue les effets chimiques de la pile ou du courant électrique ; les premiers que nous avons indiqués sont proprement des effets physiques. On en distingue une troisième classe, sous le nom d'effets physiologiques : ce sont ceux qui se produisent quand on place une partie plus ou moins considérable d'un être animé dans le circuit voltaïque. Abstraction faite de la sensation, les effets physiologiques considérés en eux-mêmes ne sont probablement que la réunion des phénomènes physiques et des phénomènes chimiques.

Ainsi donc, la pile nous donne un courant, et ce courant peut produire des phénomènes chimiques que nous n'avons fait qu'indiquer, mais qui doivent faire l'objet de cette dissertation. Avant d'examiner les conditions que doit présenter la pile pour produire des phénomènes chimiques, ajoutons que l'on peut obtenir ceux-ci, mais avec des intensités variables, par des moyens différents.

L'on sait, en effet, que quand un circuit fermé est composé d'éléments hétérogènes, il suffit de le chauffer en un point pour déterminer un courant dont la direction dépend de la disposition de ces éléments. Ce courant, en raison de la force qui le produit, est appelé courant thermo-électrique.

Lorsqu'on dispose deux fils métalliques à côté l'un de l'autre, mais isolés par une substance non conductrice, si les deux extrémités de l'un sont réunies de manière à former un circuit complet, tandis que les deux bouts de l'autre sont mis en rapport avec les deux pôles d'une pile en activité, le courant produit dans celui-ci détermine un courant inverse dans le premier fil, mais il est instantané. Si l'on supprime la communication du deuxième fil avec la pile, le premier est encore parcouru par un courant également instantané, mais sa direction est la même que celle du deuxième fil.

Ce courant, produit par un autre, est appelé courant d'induction ou électro-électrique.

Si l'on enroule autour d'un cylindre de fer doux, recourbé en fer-à-

cheval, un fil de cuivre recouvert de soie dont on réunit les deux bouts, puis qu'on vienne faire naître des pôles magnétiques dans le cylindre de fer doux, au moyen d'un aimant de même forme qu'on en approche rapidement, le fil-circuit est encore traversé par un courant instantané inverse de celui qui tendrait à maintenir dans sa position actuelle, par rapport à lui, chacun des pôles de l'aimant passager. Si l'on éloigne l'aimant permanent, on détermine dans le fil un courant instantané, mais direct, c'est-à-dire ayant à sa gauche le pôle austral de l'aimant passager : ces courants sont appelés magnéto-électriques.

Enfin, le courant produit par la pile est souvent appelé hydro-électrique en raison des liquides qu'on emploie pour mettre l'instrument en activité.

Courants hydro-électriques, magnéto-électriques, électro-électriques, thermo-électriques, tous peuvent produire des effets chimiques, mais non pas tous les mêmes effets. Les premiers sont incomparablement plus énergiques que les autres.

L'électricité statique, développée sur les corps conducteurs, peut aussi produire des courants soit en se recomposant avec le fluide contraire développé sur un autre corps conducteur, qu'on met en communication avec le premier par un fil métallique, soit en s'écoulant dans le sol; mais l'action de ces courants est toujours extrêmement faible, à moins qu'on ne fasse usage de batteries électriques, dont les effets chimiques ne sont la plupart du temps que la conséquence de la chaleur développée dans l'arc qui met en communication les deux armatures intérieures.

L'instrument par excellence pour produire des effets chimiques, c'est la pile hydro-électrique. On emploie à sa construction des substances diverses. Son inventeur mettait en contact deux métaux différents et séparait chaque couple par une rondelle humide. Dans la pile à auges, les couples métalliques forment les cloisons d'une série de cellules qu'on remplit de liquide acide : la pile de Wollaston se compose de vases remplis de liquide acide, dans chacun desquels plonge une lame de zinc qu'enveloppe, sans la toucher, une lame de cuivre; ces lames communiquent métalliquement, la première avec le cuivre du vase précédent, la

seconde avec le zinc du vase suivant; les deux fils ou pôles de la pile, ou électrodes, communiquent l'un avec le premier zinc, il donne l'électricité négative, l'autre avec le dernier cuivre, il fournit l'électricité positive.

La pile de Bunsen ce compose de trois vases emboîtés l'un dans l'autre; l'extérieur est en verre, l'intermédiaire, sans fond, est en charbon, celui qui occupe le centre, en porcelaine dégourdie : celui-ci contient de l'acide nitrique dans lequel on plonge un cylindre de zinc. Dans le vase de verre est de l'acide sulfurique étendu, dans lequel plonge le cylindre creux de charbon, dont le bord supérieur reçoit un collier en cuivre, communiquant avec le zinc du couple précédent; enfin, comme dans la pile de Wollaston, le zinc forme une des extrémités de la pile, ou batterie voltaïque; le cuivre forme l'autre pôle.

Ce n'est pas ici le lieu de discuter la théorie de la pile : je préviens seulement que, bien que je ne veuille point me prononcer entre la doctrine électro-chimique et celle du contact, j'adopterai la première, ne fût-ce que comme moyen plus commode d'expliquer les phénomènes dans l'état actuel de la science.

Pour la production des phénomènes chimiques, une condition importante c'est le nombre des éléments de la pile; en effet, plus les couples sont nombreux, plus grande est la distance (au point de vue de la conductibilité) qui sépare les deux extrémités; or, toutes circonstances égales d'ailleurs, la quantité d'électricité développée à chaque pôle est toujours la même dans un temps donné, quel que soit le nombre des éléments; car le fluide négatif dégagé par le zinc de tel couple, autre que l'un des couples extrêmes, est toujours neutralisé par le fluide positif du cuivre du couple suivant, de sorte qu'il ne reste à l'état de liberté que les fluides des deux éléments extrêmes, qui pour se neutraliser ont à traverser toute l'étendue (métal et liquides) de la pile, qui offre à cette recomposition une résistance proportionnelle au nombre des éléments : c'est cette résistance qui constitue la tension de la pile. Aussi lorsqu'on vient à mettre en communication, par un corps bon conducteur, les deux pôles de cette pile, le fluide, suivant la route de moindre résistance, s'y précipite en presque totalité. Mais si au lieu d'un corps bon conducteur, on met

dans le circuit un liquide, l'électricité qui le traversera sera diminuée d'autant; mais on pourra toujours admettre que les quantités de fluide qui passent par le circuit et par la pile sont réciproques aux longueurs de l'un et de l'autre évaluées en unités de même nature; on sait en effet qu'il est possible d'évaluer la conductibilité d'un corps quelconque homogène ou hétérogène, par rapport à tel autre corps que l'on prend pour terme de comparaison.

Mais le nombre des éléments n'est pas toujours la condition la plus favorable pour obtenir un effet chimique déterminé. Si par exemple on veut une action rapide, il faut non-seulement une grande tension, qui s'obtient par un grand nombre de couples, mais encore une grande quantité d'électricité, que l'on produit en acidulant fortement les liquides qui baignent les couples voltaïques.

Nous avons déjà dit qu'on donnait aux fils qui terminent la pile les noms de pôles, d'électrodes, route que suit l'électricité (de ἤλεκτρον et de ὁδὸς, route); on leur donne encore celui de rhéophores ou porte-courant (de ῥέω s'écouler et φορὸς qui porte) proposé par Ampère.

M. Faraday a proposé ceux de catode pour le pôle négatif, et d'anode pour le pôle positif (de ὁδὸς, route et des prépositions ἄνα et κατὰ qui marquent les mouvements de bas en haut et de haut en bas).

Il nomme électrolytes ou corps électrolytiques (de ἤλεκτρον et λύω, je délie) les corps qui subissent la décomposition électro-chimique.

On appelle ordinairement corps électro-positifs ceux qui se rendent au pôle négatif; et corps électro-négatifs ceux qui se déposent ou se développent au pôle positif.

M. Faraday appelle du nom commun d'*ions* les deux corps que le courant a dissociés; celui qui se rend à la catode se nomme *cassion*, celui qui passe à l'anode prend celui d'*assion*.

Combinant dans l'exposition qui va suivre l'ordre logique avec l'ordre chronologique, nous traiterons successivement :

De la décomposition de l'eau par la pile;

De la décomposition des sels, des oxydes, des chlorures, etc., etc.;

Des lois des décompositions par le courant;

De l'action du courant sur les substances organiques;

Des décompositions qui s'opèrent dans l'intérieur de la pile;

Des actions lentes;

De l'application des phénomènes produits par les courants à la classification et à la nomenclature chimiques;

Des applications des courants électriques à l'industrie et aux arts.

DÉCOMPOSITION DE L'EAU.

Le premier effet chimique de la pile, et sans doute le plus remarquable, fut découvert par MM. Carlisle et Nicholson. Il est peu probable que les premiers observateurs qui se sont occupés de répéter les expériences de Volta, que l'illustre inventeur de la pile lui-même, n'aient pas senti l'odeur de l'hydrogène qui se dégage quand on mouille les rondelles avec une liqueur acide; mais ces expériences intéressaient à tant d'égards qu'il était difficile de songer à tout, et ce ne fut que le 30 avril 1800, que les deux physiciens anglais, frappés de cette odeur, eurent l'idée de faire passer le courant par un tube plein d'eau dans lequel plongeaient, à une petite distance l'un de l'autre, les deux fils de la pile: ils constatèrent que des bulles de gaz hydrogène se développaient au fil négatif, et que le fil positif subissait une altération, qu'il s'oxydait enfin.

Cavendish et Lavoisier avaient fait la synthèse de l'eau, MM. Carlisle et Nicholson venaient d'indiquer le moyen d'en faire l'analyse.

L'appareil qu'on emploie aujourd'hui dans les cours pour faire cette expérience a été imaginé par MM. Gay-Lussac et Thénard : qu'on se figure deux fils parallèles en platine s'élevant du fond d'un verre à pied en partie rempli d'eau et recouverts de deux petites cloches pleines du même liquide; à l'extérieur, chacun de ces fils s'accroche avec un des pôles de la pile. Le platine ne s'oxydant pas, les deux gaz séparés deviennent libres et occupent dans les cloches des volumes différents : pour un volume d'oxygène dans l'une, l'autre présente deux volumes d'hydrogène.

Au lieu d'une pile, on peut employer pour cette décomposition la machine magnéto-électrique de Clarke, qui consiste essentiellement en un long fil métallique enroulé sur un fer-à-cheval en fer doux, dans lequel on développe des pôles à l'aide d'un aimant permanent de même

dimension, auquel on donne un mouvement de rotation autour de son axe de figure ; chacun des pôles passant à son tour devant chacune des extrémités du fer doux, développe des pôles de noms contraires, d'où résultent, dans le fil, des courants alternativement dans l'un et dans l'autre sens.

Quand on complète le circuit au moyen du petit appareil de MM. Gay-Lussac et Thénard, il est évident que chaque bout du fil étant alternativement positif et négatif, et pendant des temps que l'on peut considérer comme sensiblement égaux, il se dégagera dans chaque cloche de l'hydrogène et de l'oxygène, et le mélange occupera le même volume dans l'une et dans l'autre. On sait d'ailleurs que l'on peut n'obtenir dans une cloche que de l'oxygène, et dans l'autre que de l'hydrogène, quand on fait usage d'un dispositif particulier que je dois me borner à indiquer, car une description sans figure serait aussi difficile à donner qu'à comprendre.

Le platine qu'on emploie comme électrode, en raison de son inaltérabilité, jouit de la propriété de condenser les gaz à sa surface ; aussi ce phénomène doit-il se produire lorsqu'on opère la décomposition de l'eau ; c'est en effet ce qui a lieu, et M. de la Rive a observé que les gaz ainsi condensés préservaient, au moins en partie, le liquide d'une décomposition ultérieure.

En employant un seul couple chargé avec du sulfate de cuivre et de l'eau salée, ce physicien observa d'abord une déviation de 20 à 25 degrés au galvanomètre qu'il avait introduit dans le circuit ; mais bientôt l'instrument se fixa à 5 ou 6 degrés : ayant alors placé l'appareil où s'opérait la décomposition, dans une cloche où il pouvait faire le vide, il vit des bulles de gaz se détacher des électrodes et en même temps l'aiguille du galvanomètre indiquer une déviation de 10 à 12 degrés ; ainsi, l'intensité du courant avait doublé. Mais le vide ne suffit pas pour débarrasser les électrodes de tout le gaz qui s'y accumule : le meilleur moyen de faire disparaître cet obstacle à la décomposition, c'est de faire arriver alternativement sur chaque électrode de l'hydrogène et de l'oxygène : ce qu'on obtiendra en changeant le sens du courant ; comme cette inversion a lieu dans la machine de Clarke, cette circonstance doit favoriser la décomposition.

On peut aussi la rendre plus hâtive, tout en employant un courant continu, pourvu qu'on fasse traverser le voltamètre qui contient l'eau par un courant d'induction dirigé en sens contraire.

Du reste, qu'on emploie la pile ou la machine de Clarke, la décomposition marche fort lentement quand on agit sur de l'eau pure; l'addition d'un sel et surtout d'un acide la rend beaucoup plus rapide.

Examinons de plus près cette décomposition : les deux fils sur lesquels les gaz se dégagent sont à une certaine distance l'un de l'autre : faut-il admettre que la première molécule d'hydrogène mise en liberté ait été fournie par la molécule d'eau qui a donné la première d'oxygène? C'est l'idée qui se présente tout d'abord; mais alors où se fait la décomposition : est-ce au milieu de l'intervalle qui sépare les deux fils? Si c'est bien là, comment se fait-il que les gaz n'apparaissent que sur les fils?

Quand on place les cloches dans des vases séparés, qu'on met ensuite en communication au moyen d'un arc de liquide, comme un siphon, une mèche d'amiante ou de coton imbibée, un morceau de glace, deux doigts d'une même main, les gaz se développent encore sur les fils comme à l'ordinaire; une plus grande lenteur est la seule différence qu'on observe.

Si, au lieu d'un arc humide, on emploie un arc métallique, l'eau est encore décomposée, mais en quatre endroits on observe le dégagement du gaz, toujours aux deux fils, puis aux deux extrémités de l'arc de communication. Évidemment ici il n'y a pas lieu d'admettre le transport d'un des éléments d'un vase dans l'autre, mais le cas de conducteur humide, où la production du gaz ne se fait que sur les fils, autorise-t-il à admettre le transport des éléments à travers le liquide?

Grotthus donne du phénomène l'explication suivante : qu'on imagine entre les deux pôles de la pile une file de molécules d'eau : la molécule la plus voisine du pôle négatif, par exemple, tournera vers lui son hydrogène comme élément électro-positif; son élément électro-négatif, l'oxygène, agira sur la deuxième molécule d'eau, comme le pôle a agi sur la première, et fera tourner vers elle l'hydrogène, tandis que son oxygène se comportera comme celui de la précédente; de telle sorte que la molécule voisine du pôle positif lui présentera son oxygène négatif. J'ai sup-

posé d'abord que l'électricité des fils se bornait à exercer sur les molécules d'eau une action directrice; mais si la tension est assez grande, la première molécule de chaque extrémité pourra être décomposée; l'oxygène se dégagera sur le pôle positif, tandis que l'hydrogène se portera sur l'oxygène de la deuxième molécule, l'hydrogène de celle-ci s'emparera de l'oxygène de la suivante, et ainsi de suite jusqu'à l'autre pôle, dont l'action conspirante fera dégager l'hydrogène.

On conçoit que cette explication, une fois admise, peut s'appliquer à tous les corps composés, soumis de même à l'action du courant électrique; car nous verrons que l'eau n'est pas le seul corps qu'on puisse décomposer dans cette circonstance.

M. de la Rive admet que l'électricité peut se combiner avec les éléments des corps; que le fluide positif, par exemple, en quittant l'électrode par lequel il s'écoule, s'empare de l'hydrogène qu'il entraîne avec lui, et qu'il abandonne sur l'électrode négatif en y pénétrant lui-même. De même le fluide négatif, mettant en liberté l'hydrogène, s'empare de l'oxygène, qu'il transporte vers le pôle positif où il le laisse se dégager. Suivant ce physicien, la décomposition aurait lieu sur chaque pôle, et le liquide intermédiaire jouerait simplement le rôle de conducteur et ne se partagerait point en parties positive et négative. Voici une expérience qu'il cite à l'appui de son opinion : dans un vase divisé en trois compartiments par deux membranes de vessie, il verse une dissolution de sel marin coloré en bleu, et plonge les pôles d'une pile dans les cases extrêmes : la couleur n'est altérée par le passage du courant que dans celles-ci, le liquide du milieu n'en paraît point influencé; en mettant une solution d'hydrochlorate d'ammoniaque dans les cases extrêmes et une de sulfate de zinc dans la case intermédiaire, celle-ci n'est point altérée, tandis que la première est décomposée; en faisant l'expérience inverse, c'est-à-dire mettant le sulfate de zinc auprès des pôles et le sel ammoniac au milieu, les résultats sont inverses aussi; le sel de zinc est décomposé et l'autre reste intact.

Pour décomposer l'eau par l'électricité des machines à frottements, Wollaston indique la disposition suivante : on place deux fils d'or ou de platine très-fins dans deux tubes capillaires que l'on ramollit à la lampe

afin que le verre s'applique exactement sur le fil, on lime celui-ci de manière qu'il ne présente plus au dehors qu'un petit point métallique ; puis on place en regard et à une très-petite distance les deux fils ainsi préparés. Mettant alors un d'eux en communication avec le sol, et l'autre avec le conducteur d'une machine électrique, on fait jaillir des étincelles. La ténuité des pointes est la condition essentielle pour obtenir une décomposition aussi rapide que possible. Les gaz qui se dégagent peuvent être recueillis dans des cloches et leurs volumes sont encore dans le rapport de 1 à 2. Mais si les pointes des fils sont un peu saillantes hors des tubes, à chacune d'elles se développe l'un et l'autre gaz, effet qu'il faut sans doute attribuer à ce que l'eau elle-même sert de conducteur plus efficace pour l'électricité à grande tension des machines que pour celle des piles. Cependant, d'après M. Becquerel, le mélange des gaz aurait surtout lieu quand la tension est faible. Suivant Wollaston il se produirait toujours, quelle que fût sa tension.

Dans la décomposition de l'eau par la pile, il se développe au pôle positif une odeur assez vive; elle a été attribuée à la formation d'un corps particulier, qu'on a nommé ozone, en attendant qu'on parvienne à l'isoler.

M. Schoenbein a cru d'abord que c'était le radical de l'azote, et a admis ensuite que c'était un suroxyde d'hydrogène différent du bi-oxyde de M. Thénard Ce corps agirait comme comburant avec l'énergie du chlore, et sa présence serait accusée par un mélange d'iodure de potassium et d'amidon déposé sur du papier. Au reste, il se produit dans une foule de réactions chimiques que nous ne pouvons passer ici en revue ; nous indiquerons seulement, d'après MM. de la Rive et Marignac, que l'azote privé d'oxygène et d'eau ne saurait en fournir; qu'il faut que l'oxygène libre ou combiné intervienne dans la réaction, d'où ces physiciens concluent que ce doit être de l'oxygène modifié. L'expérience suivante, qui leur est due, donne un grand poids à cette opinion ; ils ont fait passer à travers un tube un courant d'oxygène pur et sec, dans lequel ils ont tiré une série d'étincelles au moyen de deux pointes de platine ; ils ont alors trouvé dans ce gaz l'odeur de l'ozone, son action sur l'iodure de potassium amidoné, etc.

DÉCOMPOSITION DES SELS, DES ACIDES ET DES OXYDES.

L'action remarquable qu'exerçait sur l'eau l'électricité galvanique dut promptement faire naître l'idée de rechercher comment se comporterait ce nouvel agent à l'égard des autres corps composés.

Les travaux qu'entreprirent sur ce sujet MM. Hisinger et Berzélius, conduisirent à ce résultat général que les sels se décomposent de telle sorte que leurs éléments dissociés se transportent les uns vers un des pôles, les autres au pôle opposé : que ce partage et ce transport n'offrent rien d'incertain : les acides vont au pôle positif, les bases au pôle négatif.

Mais le plus souvent, des produits secondaires se mêlent aux premiers : si l'on opère sur des dissolutions, l'eau elle-même est décomposée en quantité proportionnelle à sa masse relative ; quelquefois elle subit seule l'action de la pile, si l'énergie de celle-ci est assez grande pour en séparer les éléments ; trop faible pour désunir ceux de la substance dissoute. Ainsi, en agissant avec une colonne de vingt-sept paires de plaques cuivre et zinc, sur une dissolution de muriate d'ammoniaque et sur de l'ammoniaque étendue, les deux savants suédois obtinrent seulement de l'hydrogène d'une part, et de l'oxyde de fer de l'autre (les pôles étaient en fil de fer).

En opérant sur de l'ammoniaque concentrée, de l'azote se dégagea au pôle positif.

Le sel marin, soumis à la décomposition au moyen de fils d'argent, donna, du côté positif, une liqueur jaune qui sentait l'acide muriatique oxygéné (chlore); elle opérait la décoloration du tournesol et attaquait l'argent; le côté négatif était alcalin et précipitait la liqueur positive.

Le sulfate de potasse décomposé en faisant usage de fils de plomb, donna de l'oxyde puce, indépendamment des produits de la décomposition de l'eau.

En employant dans cette expérience un fil positif de zinc et un fil négatif de fer, le zinc oxydé s'unit à l'acide sulfurique que le courant avait séparé du pôle négatif; le liquide était fortement alcalin.

Avec des fils d'argent, résultats analogues; du sulfate d'argent du côté positif, de la potasse au pôle négatif. Avec des fils d'or, la réaction fut d'une frappante netteté : au pôle négatif, toujours de la potasse ; du côté positif de l'acide sulfurique. Aussi, la simple agitation de la liqueur suffit-elle pour réformer le sulfate de potasse sans autre produit.

Le muriate de chaux donna de la chaux pure sur le fil négatif, la liqueur alentour n'en renfermait plus de traces : quant à la liqueur positive, on constata seulement qu'elle contenait du fer enlevé sans doute au fil de la pile.

MM. Hisinger et Berzélius observèrent aussi des phénomènes de transport. Ayant placé dans un siphon, troué à la courbure pour laisser échapper les gaz, savoir, dans une branche du sulfate de potasse, dans l'autre du muriate d'ammoniaque et de l'eau distillée dans la courbure pour établir la communication entre les deux liqueurs; ils virent qu'au bout de vingt-huit heures la branche au sulfate de potasse, où l'on avait plongé le fil négatif, était devenue alcaline et contenait aussi de l'ammoniaque. Dans la branche positive, qui n'avait reçu que du muriate d'ammoniaque, ils constatèrent la présence de l'acide sulfurique et de l'oxyde de fer enlevé au fil. En répétant l'expérience avec du muriate de chaux seul dans une des branches et de l'eau pure dans l'autre, ils obtinrent toujours de la chaux libre du côté négatif, de l'acide muriatique à l'autre pôle.

Avec les sels métalliques la base est, en général, seule décomposée en oxygène et métal; quelquefois l'acide est lui-même détruit; le nitrate de zinc en offre un exemple. L'acide sulfurique donne au pôle négatif du soufre, et l'oxygène se dégage au pôle positif.

De leurs expériences ils conclurent que :

Lorsque l'électricité traverse une liqueur, les principes que celle-ci renferme se rassemblent autour du pôle positif et autour du pôle négatif : ceux qu'on trouve autour d'un même pôle ont de l'analogie entre eux. Au côté négatif se rendent les corps combustibles, les alcalis, les terres; au pôle positif, l'oxygène, les acides et les corps oxydés.

La quantité de produits séparés dépend directement de la quantité d'é-

lectricité d'une part ; et d'autre part de l'affinité des composés et de leurs points de contact avec les conducteurs.

Une liqueur échappe d'autant mieux à la décomposition qu'elle conduit moins bien l'électricité ; d'ailleurs l'affinité de la substance des pôles pour quelqu'un des principes du liquide, peut aussi déterminer des réactions, et la cohésion elle-même des substances qui peuvent se former n'est pas sans influence sur leur production.

Ces savants combattirent d'ailleurs comme fausse l'opinion qui consiste à attribuer à l'hydrogène de l'eau décomposée, la réduction des métaux qui se déposent au pôle négatif, faisant observer que le zinc et le fer peuvent décomposer l'eau sans le secours de l'électricité. Ils considérèrent les phénomènes dans leur ensemble comme des résultats de l'attraction variable en intensité que le fluide électrique exerce sur les différents corps. Cette idée a été développée depuis par M. de la Rive, et nous l'avons rapprochée plus haut de la théorie de Grotthus sur les décompositions électro chimiques.

Nous venons d'exposer des résultats sans doute bien intéressants et bien féconds ; l'analyse des travaux de Davy, qui se lient à ceux-ci par des liens étroits, va nous donner la mesure de ce que peut, dans les sciences d'observation, l'exactitude scrupuleuse associée au génie investigateur, quand il s'agit de dissiper quelques doutes et de chasser les derniers nuages qui obscurcissent la vérité.

Lavoisier venait de démontrer d'une manière irréfutable la véritable composition de l'eau ; Nicholson et Carlisle avaient soumis ce liquide à l'action d'un courant électrique, et ils avaient vu l'hydrogène se rendre au pôle négatif, l'oxygène au pôle positif de la pile ; les rapports simples qui existaient entre les deux gaz obtenus, la netteté des résultats observés avaient successivement amené, pour l'explication des nouveaux phénomènes, les théories de Monge, de Ritter, de Fourcroy, de Grotthus, lorsque Davy, reprenant à son tour ces belles expériences, vint porter la lumière au milieu des faits les plus contestés, et trouva dans cette découverte la source de ses créations les plus remarquables.

Une circonstance particulière, en effet, s'était toujours présentée dans la décomposition de l'eau par la pile, qui compliquait les résultats et don-

nait lieu aux interprétations les plus singulières; il se développait toujours une base au pôle négatif, et une acide au pôle positif, et les réactifs colorés indiquaient facilement la présence de ces corps; les physiciens confondirent ces deux phénomènes, savoir : la formation d'hydrogène et d'oxygène, et la production de l'acide et de l'alcali, et quelques-uns pensèrent que l'eau pouvait se transformer, sous l'influence du courant électrique, en un acide et une base.

Cruiksank regarda cet acide comme de l'acide nitrique, la base comme de l'ammoniaque Desormes opinait pour l'ammoniaque et l'acide muriatique; Brugnatelli, enfin, émit l'idée d'un acide nouveau, d'une nature particulière, qu'il désigna sous le nom d'acide électrique.

Dès ses premières expériences, Davy s'aperçut que l'acide qu'il obtenait constamment n'était autre chose que l'acide muriatique; que la base était aussi constante, et il la reconnut pour de la soude; s'apercevant alors que le verre se trouvait corrodé au contact des sels métalliques, il n'hésita pas à attribuer ce corps à la présence d'une petite quantité de sel marin qui devait se trouver contenu dans le verre, et l'expérience directe vint bientôt justifier ses conjectures.

Davy se servit alors de vases d'agate, et il obtint encore une petite quantité de soude et d'acide muriatique. Ces corps diminuaient toutefois à mesure que dans les mêmes vases il faisait de nouvelles expériences. L'emploi de cônes d'or réunis entre eux par des filaments d'amiante ne donna pas lui-même dès l'abord des résultats complets; Davy obtenait encore de la soude et un acide nouveau, de l'acide azotique; il soupçonna dès lors la pureté de l'eau distillée elle-même, et un litre de celle-ci évaporée à siccité lui fournit une petite quantité de nitrate de soude.

Distillée de nouveau avec de grandes précautions, et placée dans les cônes d'or au contact de l'air atmosphérique, cette eau ne donna pas la plus petite trace d'alcali fixe; mais le papier de tournesol rougi se trouvait encore légèrement influencé par la liqueur, qui, portée à l'ébullition, perdait ses propriétés alcalines; d'un autre côté, le pôle positif recueillait encore de l'acide azotique, et alors même que l'ammoniaque ne continuait pas à se produire, la quantité d'acide devenait à ce pôle de plus en plus considérable. Davy comprit dès lors que les éléments de l'eau et

de l'air atmosphérique prenaient part à la réaction, et il expliqua la formation continue d'acide nitrique, alors que l'ammoniaque ne se montrait plus, au moyen de cette observation de Priestley, que l'hydrogène chassait l'azote de sa dissolution dans l'eau, alors que l'oxygène et l'azote pouvaient coexister au sein de ce liquide.

Il ne restait donc plus à Davy qu'une expérience à faire pour démêler les phénomènes accidentels de la décomposition de l'eau; il n'obtint plus en effet ni acide ni alcali en plaçant les cônes d'or sous le récipient de la machine pneumatique, et la conversion de l'eau en oxygène et en hydrogène fut dès lors définitivement démontrée.

Les décompositions diverses que Davy avait observées dans ses expériences sur l'eau, ne pouvaient manquer d'exciter chez cet habile physicien le désir d'essayer sur les sels l'action de la pile; aussi soumit-il bientôt à ses recherches deux séries de sels, les uns solubles dans l'eau, les autres insolubles dans ce liquide; les sulfates de chaux, de baryte, de strontiane; le fluate de chaux, la zéolithe, la lépidolithe, le verre ordinaire d'un côté; le sulfate de potasse, de soude, d'ammoniaque, l'alun, le nitrate de baryte, le phosphate de soude, les succinate, oxalate et beuzoate d'ammoniaque de l'autre, furent décomposés par Davy, et ces corps se comportèrent toujours, à l'égard de la pile, d'une manière analogue. En employant un mélange de plusieurs de ces sels, Davy ne remarqua point que ces composés se détruisissent en quantités proportionnelles aux affinités chimiques de leurs composants.

Les sels métalliques proprement dits, ceux de fer et de zinc, par exemple, donnaient des dépôts métalliques et des dépôts d'oxyde autour du fil négatif, et les dépôts de zinc et de fer faisaient effervescence avec les acides. Comment se formaient ces dépôts?

Davy admettait qu'il y avait transport de la base au pôle négatif, et de l'oxyde au pôle positif, et il appuyait cette opinion par l'expérience suivante : deux tubes de verre contenant une dissolution de chlorure de sodium et réunis par un vase intermédiaire renfermant du sulfate d'argent, étant mis en contact avec les deux extrémités d'une pile, la soude se montre bientôt au pôle positif, et l'acide au pôle négatif; mais l'acide

chlorhydrique et la soude en passant dans le sulfate d'argent le précipitaient à l'état de chlorure et d'oxyde.

Le transport des acides, s'opère à travers les solutions alcalines d'après Davy, et ces effets se produisent à l'aide de décompositions et de recompositions successives; s'il peut se former des sels insolubles, ceux-ci prennent naissance et il ne passe qu'une petite portion de l'acide ou de la base.

La force vitale ne modifie point, d'après Davy, l'action de la pile sur les sels; il obtint, en effet, la décomposition de ceux qui se trouvaient renfermés dans une menthe qu'il prit comme moyen de communication entre les vases qu'il employait, et dans quelques circonstances, les plantes soumises à l'expérience purent continuer à végéter; il observa en même temps que les graines germent facilement et bien plus vite que dans les circonstances ordinaires, quand on les place au pôle positif d'une pile en activité, et que la germination s'arrête, au contraire, lorsqu'on les porte au pôle négatif; effets évidents de la présence ou de l'absence de l'oxygène, que Davy signala avec la plus grande sagacité. Ce n'était là que le prélude des grandes découvertes de Davy. Il existait en chimie un groupe de corps remarquables au plus haut degré par leurs propriétés, et dont Lavoisier avait soupçonné, plutôt qu'établi la nature; ces corps désignés sous le nom d'alcalis et de terres, possédaient au plus haut degré les propriétés des chaux métalliques, et il était probable que, comme elles, elles fourniraient un radical; toutes les expériences tentées dans ce but avaient toutefois échoué, et tout restait encore à faire dans cette difficile entreprise.

Les premières expériences de Davy portèrent sur une dissolution concentrée de potasse, l'eau seule fut décomposée, et dans toutes les circonstances l'alcali demeura irréductible. En mettant en contact le fil négatif d'une pile de 100 plaques de 6 pouces de diamètre, avec de la potasse tenue en fusion dans une cuiller de platine, Davy vit apparaître au contact du fil comme une colonne de flamme; en changeant les pôles de manière à rendre la cuiller négative, une lumière constante s'éleva à ce pôle, et il vit se dégager à travers la potasse fondue des globules aériformes qui s'enflammaient au contact de l'air; le platine était fortement

attaqué et on retrouvait quelques parcelles de ce métal dans le résidu de potasse, qui n'avait pas d'ailleurs éprouvé la plus petite altération.

Le corps inflammable qui prenait naissance dans ces circonstances, Davy l'obtint sous formes de globules, en se servant d'une pile de 250 plaques et d'un morceau de potasse humectée qu'il plaça sur une lame de platine; la potasse entra en fusion et pendant qu'une effervescence se montrait à sa partie supérieure, des globules se détachèrent, semblables à des globules de mercure, qui brûlaient à l'air en se recouvrant d'une croûte blanchâtre.

La soude fournit à Davy les mêmes résultats que la potasse ; toutefois, elle se décomposa plus difficilement; répétées dans le vide et sur des lames de nature diverse, ces expériences donnèrent les mêmes produits; l'air atmosphérique et le platine n'étaient donc pour rien dans la production des corps nouveaux ; le gaz dégagé dans l'expérience étant reconnu, d'un autre côté, pour de l'oxygène, Davy n'hésita pas à conclure que les corps qu'il venait d'obtenir formaient les bases de la potasse et de la soude; ces dernières se reformaient, en effet, lorsque les globules des nouveaux corps brûlaient au contact de l'air.

Le procédé de Davy ne donnait qu'une très-petite quantité de ces deux métaux curieux ; mais Seebeck a indiqué un moyen de les obtenir en plus grande quantité, même en n'employant qu'un petit nombre de couples. On place sur une lame de platine, en communication avec le pôle positif de la pile, un morceau de potasse, dans lequel on a pratiqué une cavité que l'on remplit de mercure; on y plonge le fil négatif, et le potassium, à mesure qu'il se réduit, s'amalgame et se trouve ainsi protégé contre l'action de l'air. On peut ensuite le séparer du mercure par la distillation dans la vapeur de naphte.

La baryte et la strontiane, soumises à l'action de la pile de 250 plaques donnèrent une lumière à la pointe du fil négatif; en chauffant ces alcalis avec de l'acide borique, Davy augmenta leur conductibilité, et la matière inflammable se montra plus facilement. Il n'obtint toutefois quelques parcelles des métaux qui forment la baryte, la strontiane, la chaux, la magnésie, qu'en mélangeant ces bases avec un tiers de leur poids d'oxyde rouge, et plaçant le mélange sur une lame de platine

façonnée en godet, dans laquelle il plaça du mercure, recouvert d'huile de naphte ; il se servit dans ces dernières expériences d'une pile de 500 paires; celle-ci lui fournit des amalgames qu'il distilla dans des tubes de verre pleins de vapeur de naphte, et qui lui donnèrent pour résidus des corps blancs susceptibles de se transformer à l'air, en augmentant de poids, en baryte, strontiane, chaux et magnésie.

La silice, l'alumine et la glucine, soumises au même traitement, ne fournirent point à Davy des amalgames semblables à ceux dont nous venons de parler; en combinant ces corps avec la potasse, il obtint toutefois des traces de produits particuliers, qu'il regarda, surtout par analogie, comme les radicaux des terres siliceuses.

Ainsi les soupçons de Lavoisier se trouvaient pleinement confirmés, et les alcalis étaient définitivement rangés parmi les oxydes. Cependant il en restait un encore : l'alcali volatil, l'ammoniaque, qu'il fallait mettre à l'épreuve, et dont il semblait facile désormais de sonder la nature.

Une expérience calquée sur celle qui avait fourni le potassium semblait devoir donner des résultats analogues. Elle fut tentée, et au lieu d'un élément nouveau, Seebeck obtint, en combinaison avec le mercure, et constituant avec ce métal une espèce d'alliage 5 ou 6 fois plus léger que le vif argent, un simple mélange d'ammoniaque et d'hydrogène que l'action de la pile avait en quelque sorte métallisé. C'est au corps particulier qui résulterait de la combinaison d'un équivalent d'ammoniaque et d'un équivalent d'hydrogène, et dont on admet l'existence dans l'amalgame formé en cette circonstance, qu'on a donné le nom d'ammonium. A la dissolution d'ammoniaque dans l'eau, qu'avaient employée Seebeck et MM. Berzélius et Pontin, Davy substitua une petite coupe de sel ammoniaque, dans laquelle il plaça, après l'avoir humectée, le globule de mercure qui recevait le pôle négatif de la pile : la coupe reposait sur une lame de platine qui représentait le pôle positif.

Les différents composés offrent, nous l'avons déjà vu plusieurs fois, des résistances différentes à l'action destructive de la pile; un fait assez remarquable, c'est que les corps unis par les affinités les plus énergiques sont en général ceux sur lesquels le courant a le plus d'action. C'est du moins ce que semblent prouver les expériences que l'on a faites sur les

composés ternaires. Ainsi M. Faraday, ayant soumis du verre fondu à l'action de la pile n'a point observé de décomposition, tandis qu'en opérant sur le flint, dont les éléments offrent des propriétés plus décidément antagonistes, on dissocie ses éléments avec plus de facilité.

Cette règle ne s'applique toutefois qu'aux composés analogues entre eux.

Les substances binaires sont plus réfractaires à l'action du courant que les corps plus complexes. Les iodures et chlorures de soufre et de phosphore, les acides borique, sulfurique, arsénique, anhydres; les hydrogènes carbonés, l'ammoniaque lui opposent une grande résistance. En général, plus un corps est conducteur du fluide électrique, plus sa décomposition par le courant est facile.

Nous avons dit plus haut que, lorsqu'on plaçait dans le courant voltaïque deux vases contenant de l'eau, et communiquant par un arc métallique, il se dégageait de l'hydrogène et de l'oxygène dans chaque vase; on remarque de plus que si tout est semblable dans l'un et dans l'autre, la quantité de gaz est la même dans chacun d'eux.

Mais qu'arriverait-il si l'on plaçait un liquide différent dans chaque vase ?

Les expériences de MM. Faraday et Matteucci vont nous l'apprendre et nous montrer quel parfait accord existe entre la théorie des proportions définies et celle des affinités électro-chimiques.

LOIS DE DÉCOMPOSITION PAR LES COURANTS.

C'est en soumettant à l'action du courant des composés binaires, que M. Faraday a découvert cette loi remarquable que la quantité d'un élément, qu'une même quantité d'électricité peut séparer de sa combinaison, est proportionnelle au poids de son équivalent : qu'en d'autres termes, le courant sépare des quantités atomiques ou équivalentes égales, dans son action sur les différents composés binaires.

M. Faraday avait pensé que la décomposition ne portait que sur les corps formés d'équivalents égaux des éléments qui les constituent; le

perchlorure et le periodure d'étain s'étaient, en effet, montrés rebelles à l'action du courant, tandis que le protochlorure et le proto-iodure, assez bons conducteurs, se laissaient décomposer.

La décomposition de l'acide sulfurique, opérée par Hisinger et Berzélius, avait déjà fait voir que cette opinion n'est pas fondée : il faut dire toutefois que les expériences des savants suédois ont porté sur l'acide sulfurique hydraté, qui conduit l'électricité, tandis que l'acide anhydre n'est pas attaqué par le courant. Mais nous verrons, par les expériences de Matteucci, qu'il faut renoncer à cette manière d'expliquer les différences observées. Voici par quels procédés M. Faraday est arrivé à la loi formulée ci-dessus, qui est si importante pour la théorie électro-chimique.

Imaginez une pile dont les pôles ne se rejoignent qu'en traversant un voltaïmètre (c'est ainsi que M. Faraday nomme l'appareil à décomposer l'eau; car c'est la quantité d'eau décomposée ou d'hydrogène fournie, qui sert de terme de comparaison) et une suite d'appareils analogues contenant des dissolutions différentes. Le courant opérera dans tous une décomposition; si vous en comparez les produits, vous ne trouverez pas tout d'abord de rapport simple entre leurs quantités; mais si, au lieu de considérer directement les poids des corps mis en liberté dans un des vases, et les poids des autres substances dégagées dans les autres, vous ne rapprochez que les quotients des poids de ces corps, par leurs poids atomiques respectifs, vous tomberez sur des nombres sensiblement égaux pour tous les vases. Si vous avez mis dans l'un une dissolution d'argent, dans une autre un sel de cuivre, l'argent réduit dans le premier sera au cuivre mis en liberté dans le second, comme le poids atomique de celui-là est au poids atomique de celui-ci; ainsi, pour 395,7 de cuivre métallique dans un appareil, on aura dans un autre 1351,61 d'argent, et l'on aurait 1,294 de plomb dans un troisième.

Ce procédé repose sur ce principe que l'intensité du courant, ou autrement la quantité d'électricité est la même dans tous les points du circuit, et que l'action décomposante est constante pour une quantité constante d'électricité. Cela posé, nous pouvons prendre pour mesure de la quantité qui passe dans l'un quelconque des appareils, le volume de l'hydrogène fourni par le voltamètre.

La construction de cet instrument n'est pas indifférente ; la quantité d'eau qu'on peut décomposer par un même courant varie avec l'éloignement des fils : quand on veut porter la décomposition au maximum , il faut mettre les deux fils très-près l'un de l'autre et dans une même cloche ; néanmoins , quand on fait passer un même courant dans plusieurs voltamètres, la quantité d'eau décomposée est égale dans tous, ou à très-peu près ; car dans les voltamètres où plongent des fils, la quantité de gaz est un peu plus grande que dans ceux où des lames servent d'électrodes : ce qu'on peut attribuer ou à ce que le courant, plus concentré dans le fil, aurait une force plus grande que quand il est dilaté dans les lames , ou bien encore à ce que la portion de gaz absorbée par les électrodes de platine , étant proportionnelle à la surface de ceux-ci , pourrait être en même temps une fraction appréciable de la quantité dégagée et rendue apparente.

Enfin , on peut rapporter la différence observée à ce fait que le gaz, au moment où il se développe , se trouvant en contact avec une moindre quantité d'eau doit se dissoudre en moindre proportion.

On remarque de plus que le volume de l'oxygène est toujours un peu moindre que la moitié de celui de l'hydrogène : ce qui tient ou à ce que le platine en condenserait une proportion plus forte, ou plus probablement à sa plus grande solubilité dans l'eau. Une circonstance qui peut accroître dans certaines limites la quantité d'oxygène que l'eau peut dissoudre, c'est qu'il se développe sur la lame en très-petites et très-nombreuses bulles répandues sur toute la surface de l'électrode, tandis que l'hydrogène ne se montre que sur des points déterminés en bulles plus volumineuses qui n'offrent au liquide qu'une surface proportionnellement moindre.

Ainsi, on a toute raison de préférer l'hydrogène pour terme de comparaison. Si l'on fait passer le courant par trois voltamètres, de telle manière que sortant du premier, il se bifurque pour passer dans les deux autres, et se réunisse ensuite en un seul, la quantité d'eau décomposée dans le premier, sera égale à la somme des quantités décomposées dans les deux autres ; ce qui est conforme au principe que l'intensité du courant est la même dans tous les points du circuit, et que toute dérivation

amène un partage entre les conducteurs, égal, s'ils sont égaux entre eux.

En soumettant à un même courant plusieurs voltamètres contenant des quantités différentes d'acide sulfurique, on obtient toujours une même quantité d'hydrogène.

Si la décomposition a porté à la fois sur l'eau et sur la substance dissoute, faites la somme des quantités équivalentes de l'eau et du corps, et vous trouverez toujours le même chiffre que si l'eau seule ou le corps dissous seul avait été décomposé; si la liqueur contenait plusieurs matières indépendamment de l'eau, il faudrait toujours porter chacun des produits, non pour son poids réel, mais pour ce poids divisé par l'équivalent du corps. Si l'on opère, comme l'a fait M. Matteucci, sur les acides chlorhydrique, iodhydrique, en dissolution dans l'eau, celle-ci est décomposée en oxygène et hydrogène; mais la cloche où ce dernier se rassemble, en offre un volume qui représente plus que le double de l'oxygène; on regarde alors l'excès comme venant de l'acide; le chlore et l'acide seraient difficilement dosés d'une manière directe, c'est par cet excès d'hydrogène qu'on les évalue

Avec l'iodure de potassium, les résultats sont de même sujets à interprétation; on ne recueille point de potassium, car ce métal décomposant l'eau donne une nouvelle quantité d'hydrogène, et d'après le volume total de celui-ci, comparé à celui de l'oxygène, on estime la quantité d'iode séparée par le courant. Quand on opère sur des combinaisons de chlore avec des métaux qui ne décomposent pas l'eau, tels que le platine, l'or, et même le cuivre, ces métaux sont séparés par le courant. S'il est très-faible et que les solutions soient très-concentrées, on n'a pas d'hydrogène au pôle négatif, mais du métal seulement. Avec un courant plus intense et des dissolutions plus étendues, on a encore du métal, mais aussi de l'hydrogène : les quantités de ces deux corps sont complémentaires; chaque équivalent d'hydrogène en moins, comparé à celui du voltamètre, est remplacé par un équivalent de métal. M. Matteucci pose en principe, que toutes les fois qu'en augmentant la force de la pile on voit augmenter la proportion d'une certaine combinaison, comparativement à une autre avec laquelle elle se trouve mêlée, il faut en conclure que la première est moins décomposable que la seconde. C'est d'après cette

règle que ce savant range les corps suivants dans l'ordre de leur facilité à être décomposés :

Iodure potassique, acides iodhydrique, chlorhydrique; chlorures, eau acidulée par l'acide sulfurique. On peut dire, il est vrai, relativement à plusieurs de ces décompositions, qu'elles ne sont que des effets secondaires; que c'est toujours l'eau qui est décomposée dans chaque appareil, et que l'hydrogène naissant réduit à mesure le métal de la dissolution saline; dans ce cas on conçoit que la quantité d'eau décomposée étant la même dans chaque vase du circuit, les produits de réaction secondaire doivent forcément se trouver en quantités proportionnelles à celles qu'une même quantité d'oxygène transforme en oxyde salifiable.

La vérification de la loi de décomposition par le courant exigerait qu'on se servît de combinaisons anhydres, ainsi que l'a fait Faraday, mais ceci est en général difficilement praticable. M. Matteucci n'a pu agir ainsi que sur le protochlorure d'antimoine en fusion; ayant tenté d'opérer de même sur les chlorures de cuivre, il s'est aperçu que le cuivre déposé au pôle négatif était ultérieurement attaqué par le chlorure; il a donc été forcé de recourir à la dissolution de ces deux composés.

Les résultats qu'il a obtenus l'ont conduit à modifier ainsi la loi de M. Faraday :

« Si un courant décompose simultanément trois combinaisons mises » séparément sur sa route, la première renfermant 1 équivalent d'un » corps combiné avec 1 équivalent d'un autre corps, la deuxième » 1 équivalent combiné avec 2 équivalents, la troizième 1 équiva- » lent combiné avec 3 équivalents » (ce sont les rapports de composition des trois sels haloïdes sur lesquels l'auteur a opéré), « on trouve » que l'action chimique, sur chacune de ces combinaisons, mesurée par » la quantité d'éléments séparés, varie comme 1, 1/2, 1/6; en regardant, » ainsi que les expériences tendent à l'établir, l'action décomposante » comme proportionnelle à l'affinité, on doit en conclure que celle-ci est » exprimée par les mêmes nombres, 1, 1/2, 1/6 pour les corps examinés. »

Ainsi, laissant de côté le dernier chiffre qui, suivant M. Ed. Becquerel, ne serait pas exact, les deux chlorures de cuivre se comportent comme s'ils étaient mis en présence d'une même quantité d'hydrogène, laquelle

ne pourrait évidemment mettre en liberté, en agissant sur le bichlorure, que la moitié du métal qu'elle donne avec le protochlorure.

M. Matteucci n'en conclut pas moins que :

« Les produits qu'on obtient par la décomposition électro-chimique » des sels dissous dans l'eau sont les produits directs du courant, indé- » pendants par conséquent de l'action chimique des éléments de l'eau, » comme on l'avait pensé généralement. »

Cette décomposition directe, nous l'avons fait observer, était admise par Hisinger et Berzélius.

M. Ed. Becquerel, qui s'est également occupé de l'action chimique du courant, a aussi cherché d'abord à opérer sur les chlorures anhydres fondus. Une circonstance déjà remarquée par M. Faraday, c'est que les chlorures solides à la température ordinaire, fondus par l'action de la chaleur, deviennent conducteurs du fluide électrique; tels sont du moins les chlorures de plomb, d'argent, de cuivre, le protochlorure d'antimoine. On observe, par opposition, que les perchlorures d'étain, d'antimoine, de manganèse, de titane, liquides à la température ordinaire, sont mauvais conducteurs : cette propriété serait liée à leur degré de chloruration, selon M. Faraday.

Le perchlorure de mercure, cependant, devient aussi conducteur par la fusion; mais l'on peut, jusqu'à preuve du contraire, supposer qu'il ne l'est alors qu'en vertu d'une petite quantité de protochlorure qu'il tiendrait en dissolution.

N'y aurait-il pas lieu d'examiner si ces chlorures persisteraient à conduire le courant quand on les maintiendrait à une température stationnaire? Et la faculté qu'ils ont de transmettre ou d'arrêter l'électricité ne serait-elle point liée à l'état de refroidissement ou d'équilibre calorifique? Ce sont, comme on voit, les propriétés singulières de la tourmaline qui me suggèrent cette idée.

Quoi qu'il en soit, et malgré la faculté qu'on peut communiquer à certains d'entre eux de conduire l'électricité dynamique et de se laisser, par suite, décomposer par elle, les chlorures n'en offrent pas moins, dans les recherches qui nous occupent, de grandes difficultés inhérentes à la propriété qu'ils ont de retenir dissous le chlore mis en liberté ; lequel, réagis-

sant ultérieurement sur le métal déposé d'abord, reconstitue le composé primitif.

M. Matteucci dans ses recherches avait eu recours aux dissolutions; M. Ed. Becquerel a été obligé de les employer aussi.

Il les place dans deux petits verres communiquant par un siphon, et chacun d'eux reçoit un pôle; si les composés sont altérables à l'air, on peut poser les vases sur la platine de la machine pneumatique, les recouvrir de la cloche, faire le vide et y introduire ensuite un gaz inactif. Comme dans les expériences de Faraday et de Matteucci, le courant qui décompose la dissolution passe aussi dans un voltaïmètre.

En traitant par la pile une dissolution de chlorure dans l'eau ou dans l'acide hydrochlorique, le métal réduit se rassemble dans un des vases, et l'on trouve le chlore dans l'autre; s'il est bien à l'état de liberté, comme l'assure M. Ed. Becquerel, c'est la meilleure preuve qu'on puisse donner que l'eau n'a pas été décomposée; car si ce cas avait eu lieu, il est probable qu'on aurait eu quelque composé oxygéné du chlore en place du métalloïde libre. Mais on n'obtient la décomposition du chlorure seul qu'autant qu'on l'emploie en dissolution très-concentrée. Le dosage du métal s'obtient en lavant avec précaution, séchant et pesant la lame sur laquelle il s'est déposé, le dissolvant ensuite par un acide et pesant de nouveau la lame. On peut doser le chlore en pesant une lame de cuivre qu'on fait servir de pôle positif : le métal fait passer le chlore à l'état de protochlorure, dont on peut calculer la quantité d'après la perte de poids éprouvée par la lame. On trouve toujours qu'il s'est dissous une quantité de cuivre proportionnelle à celle du métal déposé sur l'électrode négatif.

La proportion du métal varie, par rapport à l'eau décomposée dans le voltaïmètre, suivant la constitution du chlorure mis en expérience.

D'après les nombres que lui ont fournis le chlorure d'argent en dissolution dans l'ammoniaque, les protochlorures d'étain, de fer, de cuivre et d'antimoine, M. Ed. Becquerel a formulé les lois suivantes :

Les protochlorures RCl ou formés de 1 équivalent de métal et de 1 équivalent de chlore donnent 1 équivalent de métal pour 1 équivalent d'électricité. L'auteur appelle équivalent d'électricité la quantité qui est nécessaire pour décomposer l'équivalent d'eau.

Les protochlorures R^2Cl ou 2 équivalents de métal pour 1 de chlore donnent une quantité double de métal, c'est-à-dire 2 équivalents (ce sont les lois trouvées par Matteucci). Avec les chlorures R^2Cl^3 on obtient 2/3 d'équivalent.

M. Matteucci n'avait trouvé que 1/3 d'équivalent, ce qu'il faut probablement attribuer à ce que, ayant opéré sur le chlorure d'antimoine fondu, il n'a pu éviter la régénération du chlorure par le chlore resté en dissolution dans la masse, et a dosé moins de métal qu'il ne s'en était réduit réellement.

Ainsi, suivant M. Ed. Becquerel, la même quantité d'électricité séparerait la même quantité de chlore ; suivant M. Faraday elle séparerait la même quantité proportionnelle de métal.

Les réactions ne s'opèrent pas toujours avec la netteté que les lois précédentes semblent admettre.

Lorsqu'on agit sur les perchlorures, il se dépose souvent à la fois du métal et du protochlorure sur le pôle négatif ; néanmoins, si on dose le chlore on trouve toujours que la quantité séparée est équivalente à l'hydrogène du voltaïmètre, quel que soit le précipité, métal, protochlorure ou mélange des deux.

Les iodures ont offert des résultats analogues.

Les oxydes métalliques, en raison de l'insolubilité de ceux dont les métaux ne décomposent pas l'eau, ne peuvent être traités qu'en dissolution dans les acides, ce qui complique les conditions, et ne permet pas de conclure de ce qu'on observe à ce qui se passerait avec les oxydes purs.

M. Ed. Becquerel a examiné les oxydes de cuivre dissous dans l'ammoniaque et placés dans un flacon contenant les deux électrodes en platine ; pour voltaïmètre il s'est servi d'un appareil en tout semblable au précédent, sauf la liqueur qu'il a remplacée par du nitrate de cuivre. Le métal précipité ici a servi de terme de comparaison ; les résultats ont conduit aux mêmes conséquences : avec le protoxyde, la quantité de méta la été double de celle fournie par le bioxyde.

D'où l'auteur formule la loi suivante :

« Lorsqu'un courant électrique traverse deux ou plusieurs combinaisons

» chimiques binaires placées séparément sur la route, la décomposition » se fait toujours en proportions définies, de telle sorte que pour 1 équi- » valent d'électricité, 1 équivalent du corps qui joue le rôle d'acide ou » d'élément électro-négatif, dans chaque composé, se porte au pôle » positif. »

L'eau oxygénée se présente tout d'abord comme une exception à cette loi qui pourra en rencontrer bien d'autres, n'ayant été établie que d'après l'examen d'un petit nombre de corps.

Lorsqu'on soumet ce singulier produit à l'action du courant, l'oxygène qu'il laisse dégager est égal au double de celui du voltaïmètre.

Sels. Pour ce qui est des sels oxacides, M. Matteucci regarde leur décomposition comme analogue à celle des chlorures; le métal se rendrait toujours seul au pôle négatif, l'oxygène et l'acide au pôle positif : pour 1 équivalent d'eau décomposée au voltaïmètre, l'on aurait 1 équivalent de métal dans le vase qui contient la dissolution; mais en se transportant au pôle négatif, ce métal décompose quelquefois l'eau et s'offre alors à l'état d'oxyde. C'est, comme on voit, le contre-pied de la théorie que nous avons exposée ci-dessus et où l'on admet la décomposition préalable de l'eau.

Parmi les sels que M. Matteucci a soumis à l'action de la pile, figurent l'acétate de plomb et le nitrate d'argent. C'est la fusibilité de ces sels qui les a fait choisir. Après avoir chauffé l'acétate de plomb jusqu'à ce qu'il eût perdu son eau, M. Matteucci l'a soumis à l'action d'une pile de soixante couples; le courant passait en même temps dans un voltaïmètre. Le plomb déposé en lamelles au pôle négatif fut recueilli et pesé, et le poids, comparé au volume du mélange gazeux du voltaïmètre, se trouva, dans toutes les expériences sensiblement proportionnel, au poids atomique du plomb. Il soumit ensuite au courant le sel de plomb dissous dans des quantités d'eau variées, et chaque fois le plomb se trouva dans le même rapport avec l'hydrogène du voltaïmètre. L'oxygène qui se dégage à l'état de gaz ne représente guère que le dixième de celui du voltaïmètre; mais il faut dire qu'il se dépose au pôle positif de l'oxyde puce de plomb, soit qu'on opère avec le sel fondu, soit qu'on agisse sur une dissolution.

La concordance des résultats cesse de se manifester quand on emploie

du sel fondu qui est resté soumis à l'action de la chaleur assez longtemps pour perdre une portion de son acide; on obtient d'autant moins de plomb au pôle négatif, que la conversion en sel tribasique est plus avancée.

S'il s'agit du nitrate d'argent, on opère comme avec le sel de saturne, et les résultats qu'il fournit conduisent aux mêmes conséquences.

Ici, en place de l'oxyde puce, on obtient au pôle positif, quand on opère sur le nitrate dissous, de l'oxyde d'argent en belles aiguilles noires.

Ainsi, la décomposition de ces sels fournit le même résultat que si elle avait porté uniquement sur les oxydes, ou, en d'autres termes, les oxydes, soit libres, soit combinés aux acides et à l'état de sels, anhydres ou en dissolution dans l'eau, subissent de la part du courant, la même décomposition.

Nous avons indiqué précédemment comme un résultat des recherches de MM. Hisinger et Berzélius confirmé par celles de Davy, que quand un sel était soumis à l'action de la pile, l'acide se rendait, accompagné souvent de l'oxygène, au pôle positif; le métal ou son oxyde se montrait au pôle négatif.

Ces savants se sont toujours bornés à en constater la présence : on ne pouvait songer alors à en apprécier les quantités.

Depuis la découverte de M. Faraday, ce dosage est devenu intéressant; mais il offre le plus souvent, en raison de la solubilité de la plupart des acides, des difficultés assez grandes. M. Matteucci a cherché à les vaincre par l'emploi de petites boîtes en bois, vernies et divisées en deux compartiments par une membrane. Dans chacune des cases plonge un pôle de la pile; l'acide qui se développe dans la case positive est ensuite dosé, au moyen d'une liqueur titrée, suivant la méthode alcalimétrique.

Il a aussi profité du peu de solubilité de l'acide benzoïque pour le recueillir à l'état solide, lors de la décomposition des sels qu'il forme avec les différentes bases.

Si l'on fait l'expérience dans les vases diaphragmés, on peut doser la base mise en liberté, au moyen d'une liqueur acide titrée.

En opérant sur des sels de magnésie, il a pu doser cette base par la

pesée directe. La quantité en a toujours été trouvée au-dessous de celle qu'indiquait le calcul, d'après l'eau décomposée au voltaïmètre, en admettant qu'à 1 équivalent d'hydrogène doive correspondre 1 équivalent de magnésie; en tenant compte, bien entendu, de l'eau qui a pu être décomposée avec le sel magnésien.

M. Matteucci n'en a pas moins conclu qu'en réalité, les décompositions s'opéraient suivant la loi indiquée; quant à l'hydrogène qui se développe au pôle positif, il le regarde comme dû à la décomposition de l'eau par le métal. Lorsqu'on n'en obtient pas, et que par conséquent il ne se dégage pas non plus d'oxygène à l'électrode positif, il faut encore admettre que l'action du courant a opéré, comme toujours, la séparation des éléments du sel :

Savoir, métal d'un côté, acide et oxygène de l'autre; mais après ce premier départ l'oxygène se reporte sur le métal et l'oxyde.

Tandis qu'on admettait que les métaux, mis en liberté dans la décomposition électro-chimique des sels, résultaient de l'action ultérieure du courant, qui ayant d'abord partagé le sel en acide et base, scindait ensuite la base elle-même en oxygène et métal; M. Matteucci, prenant cette explication à revers, regarde le métal comme produit primitif, l'oxyde comme produit secondaire d'une réaction électro-chimique d'abord, purement chimique dans la seconde phase.

Les résultats obtenus par M. Ed. Becquerel s'éloignent peu des précédents : ce que M. Matteucci avait établi pour les proto et bichlorure de cuivre, le physicien français l'a vérifié pour les sels de protoxyde et de bioxyde; avec les premiers, la quantité de métal déposé par le courant sur l'électrode négatif, est double de celle qu'il précipite des sels de bioxyde.

Le nitrate de plomb et les composés basiques qui résultent de l'action de ce sel sur le plomb métallique, donnent des quantités de métal qui sont entre elles comme les nombres 1, 2 et 7/2.

Ces composés peuvent se représenter par les formules suivantes :

Nitrate de plomb.	AzO^5, PbO
Hyponitrite jaune cristallisé. . .	$AzO^4, 2PbO, HO$
Hyponitrite rouge.	$2AzO^4, 7PbO, 2HO$

ce qui, abstraction faite de l'eau, revient à

Nitrate de plomb.	$AzO^5, O + Pb$
Hyponitrite jaune.	$AzO^4, O^2 + 2Pb$
Hyponitrite rouge.	$AzO^4 + O^{\frac{7}{2}} + \frac{7}{2} Pb$

Ainsi, pour la même quantité d'électricité, la même quantité d'azote passerait au pôle positif avec tout l'oxygène en proportion variable. Ces résultats ont d'autant plus besoin d'être confirmés, qu'ils ne s'accordent pas du tout avec ceux que M. Ed. Becquerel lui-même a obtenus, en soumettant les acétates de plomb à la même action. Cette fois la quantité de plomb s'est trouvée la même pour la même quantité d'électricité, soit que l'auteur ait employé l'acétate neutre, les acétates tribasique ou sébasique, soit qu'il ait employé un courant excessivement faible ou très-énergique.

Pour accorder ces contradictions, l'auteur suppose que dans le premier cas le courant agit directement sur le sel, et dans le second sur l'eau; que l'hydrogène mis en liberté, toujours en même proportion, réduit chaque fois la même quantité de plomb. Ici action secondaire, là action directe.

Pour terminer ce qui a rapport aux lois qui président à la décomposition électro-chimique des corps, rapprochons, en les résumant, les conclusions que MM. Faraday, Matteucci et Ed. Becquerel ont tirées de leurs expériences respectives.

Suivant M. Faraday les composés binaires, formés d'équivalents égaux de leurs éléments, étant seuls conducteurs du fluide électrique, sont seuls décomposables, et les produits de leur décomposition sont tels que pour la même quantité d'électricité, les poids des différents métaux réduits sont proportionnels à leurs équivalents.

Les recherches de M. Matteucci et celles de M. Ed. Becquerel établissent d'une part, que tous les composés binaires formés d'équivalents égaux de leurs éléments ne sont pas conducteurs, fait qui du reste était connu de Faraday; et d'autre part, que des corps formés suivant d'autres

proportions, sont ou peuvent devenir conducteurs et partant susceptibles d'être décomposés : que les produits de cette décomposition sont tels que la quantité de l'élément électro-négatif est proportionnelle à son équivalent.

Pour M. Faraday et pour M. Matteucci, qui n'ont opéré que sur des sels de constitution semblable, les quantités de métal déposé sont les mêmes pour la même quantité d'électricité, et ne diffèrent point de celles que donneraient les oxydes eux-mêmes s'ils pouvaient être soumis seuls à l'action du courant.

Suivant M. Ed. Becquerel, les sels se comporteraient encore d'une manière analogue aux composés binaires; le corps électro-négatif, c'est-à-dire ici l'acide, serait en quantité proportionnelle à son équivalent; et les composés d'un même acide avec différentes proportions d'une même base, donneraient toujours la même quantité d'acide pour la même quantité d'électricité.

ACTION DU COURANT VOLTAÏQUE SUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES.

On va donner dans ce paragraphe le résumé des expériences très-peu nombreuses qui ont été faites sur les substances organiques. Il ne peut être question, bien entendu, de l'action du courant sur les corps organisés : elle appartient à la physiologie.

MM. Pelletier et Couerbe ont tenté les premiers d'isoler les principes immédiats des végétaux, au moyen du courant électrique : quand on plonge les deux pôles d'une pile dans une solution d'opium, la morphine se rassemble en grande quantité autour du pôle négatif, et de l'acide méconique apparaît au pôle positif. Ces messieurs employaient une pile à grande tension; aussi ne pourrait-on pas considérer les résultats obtenus par ce moyen comme résolvant la question qu'ils avaient pour but de décider : savoir, si la morphine préexiste dans l'opium; l'agent employé n'étant pas moins énergique que la potasse et l'ammoniaque, qu'on soupçonnait d'être capables de déterminer la formation de l'alcali organique.

Ces chimistes avaient déjà cherché à déterminer, à l'aide de la pile, le rôle que joue la picrotoxine dans ses combinaisons.

En agissant sur le picrotoxate de potasse, ils avaient obtenu des cristaux de picrotoxine sur le pôle positif: la combinaison de cette matière avec les alcalis organiques a donné le même résultat.

Ainsi, cette substance se comporte comme un acide.

Quand on fait agir une pile faible sur les teintures alcooliques des parties vertes des plantes, la chlorophylle se dépose sur l'électrode positif avec la couleur qui la caractérise; d'autres matières généralement moins colorées viennent s'attacher au pôle négatif.

Une pile puissante décompose la moitié de l'eau que l'on peut supposer combinée avec l'hydrogène bicarboné dans l'alcool; ou, si l'on aime mieux, la décomposition porte uniquement sur l'eau de l'hydrate d'oxyde d'éthyle, et l'odeur de l'éther ne tarde pas à se manifester.

Mais il se forme toujours quelques autres produits quand on agit sur de l'alcool tenant de la potasse en dissolution : il se précipite du carbonate de potasse, et l'on voit apparaître cette matière rouge qui résulte de l'action de la potasse sur les produits d'oxydation de l'alcool, inférieurs à l'acide acétique. L'addition d'une très-faible quantité de potasse rend l'alcool bien plus facilement décomposable.

L'esprit de bois donne des résultats analogues : il se décompose aussi beaucoup plus promptement, et subit une altération bien plus profonde, quand il contient de la potasse en dissolution.

Les dissolutions des sels dans l'alcool sont plus difficilement décomposables par la pile, que les dissolutions aqueuses des mêmes substances.

Il paraît résulter d'expériences incomplètes de M. Schoenbein que, lorsqu'on décompose l'alcool par la pile, en employant l'éponge de platine comme électrode positif, il se forme les mêmes produits que Doebereiner a obtenus avec l'alcool et l'éponge de platine, en présence de l'air. L'odeur de ces substances se manifeste, et l'on n'aperçoit point le dégagement d'oxygène qui se produit, quand on remplace l'éponge par un simple fil de platine ou d'un autre métal non oxydable.

Quant à l'influence directe de l'électricité sur la fermentation, elle est encore jusqu'ici fort douteuse. On a bien observé que le courant la dé-

terminait dans du jus de raisin qui n'avait pas eu le contact de l'air; mais comme il suffit d'une très-petite bulle d'oxygène pour produire le même effet, et que le courant peut décomposer l'eau et mettre de l'oxygène en liberté, on est en droit de supposer, que ce n'est qu'en vertu de cette décomposition, que le courant agit dans cette circonstance.

Brandt a observé que quand on plonge les pôles de la pile dans une liqueur contenant de l'albumine, cette matière vient s'attacher coagulée au pôle positif.

M. Matteucci a recherché, par les procédés que nous avons indiqués précédemment, s'il n'y aurait pas un rapport simple entre la quantité de produit décomposé et le volume des gaz dans le voltaïmètre. Les sels à bases organiques ne lui ont point fourni de résultats satisfaisants; car généralement ces sels à l'état neutre se dissolvent mal, ce qui oblige à recourir à l'emploi d'un excès d'acide pour en opérer la solution.

Or, l'eau est toujours décomposée, et en proportion croissant avec la quantité d'acide; toujours, il est vrai, la quantité de base diminue en même temps. Dans deux expériences il s'est dégagé du gaz azote au pôle positif. Une dissolution de sulfate neutre de strychnine, placée dans un vase divisé en deux compartiments par une membrane, a été soumise à l'action du courant, et la quantité d'alcaloïde qu'il a transporté au pôle négatif, s'est trouvée sensiblement proportionnelle à l'hydrogène du voltaïmètre, déduction faite de la quantité d'eau décomposée dans la solution de strychnine.

DÉCOMPOSITIONS DANS L'INTÉRIEUR DE LA PILE.

Nous avons déjà vu plusieurs fois que l'action chimique ne s'exerce pas seulement aux électrodes, mais que dans l'intérieur de la pile il se passe aussi des phénomènes chimique. Que l'on place, ainsi que l'ont fait MM. Biot et Frédéric Cuvier, une pile à colonne sur un support plongeant en partie dans l'eau, et qu'on recouvre le tout d'une cloche; le volume de l'air diminuera, et si l'on recherche, par les procédés connus, quel principe a été absorbé, on s'assurera que c'est l'oxygène. On sait bien que les métaux qui composent la pile à colonne peuvent, en présence de

l'eau, sous l'influence d'un acide, s'emparer de l'oxygène de l'air; mais ces observations ont constaté que l'absorption était beaucoup plus rapide quand les pôles étaient réunis, que quand ils étaient séparés; ce qui prouve bien une réaction du courant produit.

MM. Biot et Frédéric Cuvier mirent une pile dans une éprouvette à pied placée dans la cuve à eau, recouvrirent l'appareil d'une cloche, et par succion, ils firent monter l'eau jusqu'aux 9 dixièmes de la capacité de cette cloche : des tubes, convenablement disposés, conduisaient au dehors les pôles de la pile. Plongés dans l'eau, ils en opéraient la décomposition. Après avoir constaté ce fait, MM. Biot et Frédéric Cuvier les réunirent et laissèrent le courant passer librement pendant dix-sept heures. Après ce temps, ils jugèrent, par la diminution du volume, que l'oxygène de l'air qu'ils avaient laissé sous la cloche devait être absorbé en totalité. La pile alors n'offrait plus que des effets insignifiants; elle ne pouvait plus décomposer l'eau, ni donner des commotions.

On lui rendit presque toute son énergie première en faisant passer de l'oxygène sous la cloche.

Ces savants conclurent simplement de ces expériences que l'oxygène, enlevé par la pile à l'air qui l'environne, contribue à augmenter son action. Ils se demandèrent bien si cet oxygène n'était point nécessaire pour le développement des phénomènes électriques; mais les expériences qu'ils firent en plaçant l'appareil dans le vide de la machine pneumatique, les amenèrent à reconnaître dans la pile une action propre, indépendante du milieu dans lequel l'instrument était plongé : résultat que ces savants regardèrent comme conforme à ce qu'établissaient, disent-ils, les expériences fondamentales de Volta sur le contact des métaux isolés. Cette conclusion n'était rien moins que rigoureuse; car, s'il est évident que l'oxygène de l'air ne peut plus agir quand on a fait le vide, il n'est pas prouvé que l'oxygène du liquide qui mouille les rondelles ne puisse pas exercer d'action.

Suivant Davy, le rôle de l'oxygène de l'air ne consisterait point dans l'action chimique immédiate de ce fluide sur les éléments de la pile; il remplirait l'office de corps conducteur, sinon par lui-même, au moins par l'oxyde qu'il forme avec le zinc.

Dans une pile, le zinc, d'après les idées de Volta, prend l'électricité vitrée, tandis que le cuivre prend la résineuse : or, l'oxygène étant éminemment électro-négatif, est attiré par le zinc; il se combine avec lui, forme un oxyde qui, attiré à son tour par le cuivre du couple suivant, traverse la rondelle humide, et charriant ainsi l'électricité empruntée au zinc, rend l'action de la pile plus marquée, sans que cependant l'oxygène ait apporté aucune dose nouvelle de fluide électrique.

Les recherches postérieures ont singulièrement modifié ces idées, et la doctrine chimique, soutenue dans ces derniers temps, surtout par M. de la Rive, est aujourd'hui admise par presque tous les physiciens. Nous n'avons pas à la discuter ici, nous nous contenterons de l'adopter.

Les phénomènes qui se passent dans l'intérieur de la batterie voltaïque sont en général inverses de ceux qui se manifestent au dehors. Nous avons vu la pile dont on fait rejoindre les pôles par des corps décomposables, par des électrolytes, suivant l'expression de M. Faraday, opérer la séparation des éléments de ces conducteurs imparfaits. Dans l'intérieur de la pile, on observe, au contraire, des formations ordinairement plus complexes que les corps d'où elles proviennent.

La différence est essentiellement due à la nature des métaux que baignent les liquides de la pile, qui sont aussi nécessairement des électrolytes, c'est-à-dire des corps capables de se décomposer en attaquant les métaux. Lorsqu'on emploie des électrodes différents l'un de l'autre, et que l'un d'eux est attaquable par les électrolytes, ils jouent alors le rôle d'éléments de la pile, augmentant l'intensité du courant général ou la diminuant, suivant que le courant partiel qu'ils déterminent est de même sens ou de sens opposé à celui de la pile. On peut les considérer comme composant un couple.

Les actions lentes dont nous nous occuperons bientôt ne sont que des phénomènes d'intérieur de la pile, et ce qui les caractérise, c'est qu'ils donnent souvent des produits d'un ordre élevé, que les réactions ordinaires de la chimie ne sauraient réaliser.

Il existe un rapport intime de réciprocité entre les courants et les actions chimiques. Les actions chimiques produisent des courants; les courants, à leur tour, opèrent des réactions chimiques.

Le courant qu'on fait agir sur le sulfate de zinc donne du métal d'une part, de l'acide sulfurique et de l'oxygène d'autre part.

A son tour, l'acide sulfurique exerçant son action sur le zinc des couples voltaïques, donne de l'hydrogène, du sulfate de zinc et un courant.

La formation du sulfate de zinc produit un courant, et le courant peut détruire le sulfate de zinc.

Il ne faudrait pas trop se hâter de conclure que cette réciprocité a toujours lieu. Le courant peut séparer les éléments des chlorures métalliques; mais la combinaison du chlore avec les métaux ne paraît pas produire de courant. Pour qu'il y ait courant, il faut une décomposition. La formation du sulfate de zinc, par l'acide sulfurique et le métal, est toujours accompagnée de la décomposition de l'eau.

Si vous employez une de ces piles, dites à courant constant, imaginées par M. Becquerel, où l'élément zinc plongeant dans du sulfate de zinc et l'élément cuivre en contact avec une dissolution de son sulfate, sont séparés par un diaphragme poreux, il se dissout du zinc, mais il se décompose du sulfate de cuivre.

M. Becquere la bien pu obtenir un courant intense, en combinant l'acide nitrique et la potasse placés dans deux vases communiquant par un tube plein d'argile; mais on ne saurait objecter sérieusement ce fait au principe posé plus haut. Pour qui réfléchit, en effet, à la puissante affinité de l'eau pour la potasse et au rôle que joue encore cette eau dans la constitution de l'acide azotique, il ne peut rester aucun doute que la formation du nitre ne soit précédée d'une véritable décomposition chimique. Ajoutons, car c'est peut-être là le point capital, que cette espèce de couple voltaïque donne de l'oxygène et de l'acide nitreux, produits de décomposition de l'acide azotique.

Des recherches récentes de M. Matteucci ont amené ce physicien à cette conclusion, que l'action chimique qui s'exerce dans la combinaison d'un métal avec un corps simple métalloïde, tel que le chlore, l'iode, le brome, etc., ne donnent aucun signe de courant électrique, ni aucun produit d'action électro-chimique.

Voici comment ont été faites ses expériences :

Un cylindre d'argile rempli d'une dissolution de sulfate de potasse a

été placé dans une solution saturée de sulfate de cuivre : une lame de platine, plongeant dans cette dernière liqueur, fut jointe à l'autre métal qu'on plaça dans le cylindre d'argile.

Voilà une pile composée ; maintenant si l'on met successivement dans la dissolution de sulfate potassique, et comme deuxième élément du couple, du cuivre, du bismuth, de l'étain, du mercure, qu'on fasse passer dans la liqueur un courant de chlore ou qu'on verse du brome ou de l'iode, on pourra dissoudre une grande quantité des métaux cités, sans qu'aucune trace de cuivre réduit se dépose sur la lame de platine. Le savant italien a pu combiner deux grammes de mercure avec l'iode sans que le cuivre apparût sur la lame négative ; le cuivre et le bismuth ont donné le même résultat. En opérant sur l'étain, il a eu un dépôt de cuivre, mais il avait employé l'acide chlorhydrique pour dissoudre le composé d'étain à mesure qu'il se formait, et c'est à l'action de cet acide qu'il attribue le précipité métallique.

La combustion du fer lui a donné le même résultat négatif; et si M. Pouillet a observé un dégagement d'électricité dans la combustion du charbon, c'est à la présence de l'hydrogène dans ce corps, à la formation d'eau et à la décomposition ultérieure de l'eau formée qu'il faut, suivant M. Matteucci, rapporter l'effet produit.

Mettons donc de côté les combinaisons qui s'opèrent entre corps simples à l'état de liberté : considérons celles qui, dans la pile, peuvent produire un courant. Suivant qu'on établira ou qu'on n'établira pas ce courant, les décompositions seront plus ou moins considérables, la quantité de métal dissous sera plus ou moins grande. Le courant produit par l'action chimique de la pile réagit donc, si je puis ainsi dire, sur cette action elle-même pour en accroître l'intensité. C'est en raison de cette circonstance que les phénomènes intérieurs de la pile ont dû nous occuper un instant.

L'instrument le plus propre à mettre en évidence cette réaction du courant est, sans contredit, la pile à gaz de M. Grove, dont il est facile de donner une idée.

Qu'on se figure une série de flacons à large ouverture, ou de petites cuves, sur chacune desquelles sont renversées deux cloches contenant,

l'une de l'hydrogène, l'autre de l'oxygène, et toutes les deux une lame de platine recouverte du même métal précipité. La lame plongée dans l'hydrogène d'une des cuves est en communication métallique avec celle qui s'élève dans l'oxygène de la cuve suivante, et ainsi de suite. Les deux cloches extrêmes, l'une d'hydrogène, l'autre d'oxygène, renferment les lames auxquelles sont attachés les fils ou pôles de la pile; on peut au moyen de ces fils mettre un voltaïmètre dans le circuit de cette batterie de nouvelle espèce; on peut les réunir tout simplement et le courant est établi. Eh bien! tant qu'ils sont en contact, que le fluide circule, les gaz de la pile diminuent de volume : il y a production d'eau.

Que l'on supprime la communication, c'est-à-dire le courant, l'action chimique est à l'instant arrêtée : le volume de gaz ne varie plus.

Si l'on fait passer le courant dans un voltaïmètre, on remarque un fait non moins curieux : l'eau est décomposée par suite d'une formation d'eau, et la quantité d'hydrogène dégagée dans cet instrument est, à une petite différence près en moins, égale à celle qui est absorbée dans chacune des cloches de la pile.

Cet instrument donne lieu à deux remarques : la première, c'est que les phénomènes qu'il produit semblent d'abord contraires à l'opinion de M. Matteucci, sur l'inaptitude des corps simples à dégager de l'électricité, en se combinant. Mais il faut observer que cette combinaison n'est pas directe, qu'elle n'est que le résultat d'une suite de décompositions et de recompositions successives. La seconde remarque, c'est que le jeu de cette batterie est un des meilleurs arguments que l'on puisse invoquer à l'appui de la théorie de Grotthus sur la décomposition de l'eau par la pile.

Dans le couple hydro-électrique à sulfate de cuivre et sulfate de zinc séparés par une membrane perméable, tant que la lame de cuivre qui plonge dans la première dissolution ne communique point avec la lame de zinc qu'on a placée dans la seconde, il ne se manifeste aucun phénomène chimique appréciable; mais du moment qu'on établit le contact, du cuivre métallique commence à se déposer sur la lame de cuivre et la réaction marche avec rapidité.

Nous ne nous étendrons pas plus longuement sur ce sujet, car, tout à l'heure, l'étude des actions lentes va compléter ce que nous avions à dire.

DES ACTIONS LENTES.

Nous avons vu précédemment les résultats remarquables qu'on avait obtenus en employant des piles de plus en plus énergiques; nous allons maintenant exposer ceux auxquels M. Becquerel est parvenu, en affaiblissant, au contraire, l'action des courants, de manière à la rendre en quelque sorte le plus lente possible. En versant au fond d'un vase de verre, une dissolution plus dense de nitrate de cuivre, et au-dessus une liqueur plus légère d'acide nitrique étendu, plongeant verticalement une lame de cuivre à travers les liquides superposés, on remarque, au bout d'un temps plus ou moins long, que la partie supérieure de la lame baignée par l'acide nitrique a été corrodée et dissoute en partie, tandis que, dans la dissolution de nitrate de cuivre, des cristaux de ce métal révivifié se déposent sur la lame. Dans l'action de l'acide sur le cuivre, de l'électricité se développe : la lame se charge de fluide négatif, d'où résulte le dépôt du cuivre, comme élément électro-positif; tandis que l'acide et l'oxygène se transportent vers la partie supérieure.

M. Becquerel, emploie aussi, pour empêcher les liqueurs de se mêler trop promptement, un tube en U qui les contient séparées par un tampon d'argile occupant le coude du tube.

D'autres fois M. Becquerel met les liqueurs réagissantes dans des vases séparés, et établit la communication au moyen d'une mèche d'asbeste, ou d'un siphon rempli d'argile humectée.

C'est par des procédés aussi simples que M. Becquerel s'est procuré, souvent à l'état de cristaux, une foule de corps simples ou composés, dont plusieurs n'avaient pas encore pu être préparés autrement, et qu'il a pu quelquefois détruire les combinaisons les plus stables.

Nous allons passer rapidement en revue quelques-uns des corps métalliques ou non métalliques, qui ont été obtenus par l'électro-chimie et en particulier par les actions lentes.

On peut employer le courant de la pile pour préparer l'hydrogène et l'oxygène. Si on ne veut avoir que l'hydrogène, on opère sur une solution de proto-sulfate de fer, qui absorbe à mesure l'oxygène correspondant à l'hydrogène dégagé. Si l'eau contient du chlore, du brome ou de l'iode, tout l'hydrogène ne se dégage pas. M. Ed. Becquerel a recherché la quantité relative que ces trois corps en absorbaient. En mettant dans le même circuit quatre voltamètres, l'un contenant de l'eau acidulée, les trois autres de l'eau chlorée, bromée, iodée, il a obtenu des quantités de gaz différentes dans chaque appareil. On sait que la différence de conductibilité des divers liquides que l'on met dans les voltamètres, n'empêche pas que l'eau ne soit décomposée en égale quantité dans chacun. Il faut donc admettre que l'excès offert par le voltamètre, sur les vases qui contiennent les métalloïdes, est dû à une absorption. Or la différence ne porte pas seulement sur l'hydrogène, mais aussi sur l'oxygène, et le moyen employé pour constater le fait, permet aussi d'apprécier le rapport qui existe entre les corps cités pour la faculté d'absorber l'un ou l'autre des principes de l'eau. Le chlore, comme on s'y attendait, absorbe l'hydrogène en plus grande proportion et l'oxygène en moindre quantité; c'est le contraire pour l'iode. Le brome est intermédiaire au chlore et à l'iode, tant par rapport à l'oxygène, que relativement à l'hydrogène.

Le soufre s'obtient en cristaux par le moyen de deux bocaux, dont l'un contient du sulfate de cuivre; l'autre une dissolution de sulfocarbonate potassique; un tube plein d'argile imbibée de dissolution de nitrate établit la communication électrolytique; la réunion métallique se fait au moyen d'une lame de cuivre, plongeant dans le sulfate, jointe à une lame de plomb qu'on place dans la solution alcaline; le courant dépose sur le cuivre des cristaux de même métal, transporte l'acide sulfurique et l'oxygène à travers le nitre sur la lame de plomb; du contact de tous ces corps et de la réaction compliquée qui s'en suit, résulte, entre autres produits, du soufre en cristaux octaèdres à bases rhombes.

Si l'on veut préparer du silicium, on verse dans une des branches du

tube en U une dissolution de sel marin, et dans l'autre une dissolution hydrochlorique de silice en gelée; dans celle-ci on met une lame de platine communiquant avec la lame de zinc qui plonge dans l'eau salée. Du courant qui s'établit résulte la formation de chlorure de zinc et la réduction de la silice. L'emploi d'un acide chlorhydrique contenant du fer paraît nécessaire pour commencer l'action. Aussi retrouve-t-on ce métal dans les premiers cristaux qui se forment sur la lame de platine.

Au moyen de la pile agissant sur une dissolution de fluorure de silicium dans l'alcool rectifié, placée dans un tube fermé par un tampon d'argile, et qu'on tenait plongé dans une solution de sel marin où l'on avait mis une lame de zinc qui était l'électrode négatif de la pile, Golding a obtenu, pendant huit à dix heures, un dégagement d'hydrogène sur le platine; et, au bout de ce temps, le silicium s'est déposé peu à peu et s'est entouré de silice gélatineuse.

On a préparé de la silice cristallisée en agissant sur la liqueur des cailloux, dans un vase divisé en deux cases par une brique poreuse, au moyen d'une pile faiblement chargée, mais à grande tension, c'est-à-dire composée d'un grand nombre d'éléments.

La plupart des acides solubles pourraient être obtenus en mettant un des sels qu'ils forment dans une capsule communiquant avec deux autres capsules contenant seulement de l'eau distillée, et dans lesquelles on placerait les deux pôles de la pile. Dans la capsule négative se rendrait la base, si le courant n'était pas assez énergique pour la détruire, dans l'autre on recueillerait l'acide.

Nous avons dit que dans l'action de la pile sur l'eau, au contact de l'air, il se formait de l'acide nitrique au pôle positif, de l'ammoniaque au pôle négatif.

Métaux.

On a indiqué comment Davy avait obtenu ceux de la première section, ou du moins le potassium et le sodium.

Le procédé que M. Becquerel a employé pour le silicium, peut s'appliquer à l'extraction du zirconium, du glucinium, de l'yttrium, du magnésium.

Quand on cherche à obtenir le magnésium, en plaçant dans une des branches du tube en U du chlorure de ce métal, du sel marin dans l'autre, et y faisant plonger les deux lames de platine qui terminent les fils d'une pile voltaïque, la magnésie et la soude libre sont les seuls produits de l'action du courant. Mais l'addition du chlorure argentique à la solution magnésienne permet d'obtenir du métal. D'abord il se dépose avec l'argent qui est réduit dans les premiers instants de l'action; mais ensuite, quand tout l'argent a disparu de la liqueur, le magnésium n'en continue pas moins de fournir seul des cristaux octaèdres d'un blanc argentin.

L'expérience toutefois, il faut le dire, est un peu capricieuse dans ses résultats, et le magnésium n'apparaît pas toujours.

La plupart des métaux des autres sections peuvent être retirés de leurs sels par l'action de la pile. Si elle ne se compose que de quelques couples, on les obtient souvent cristallisés. Que l'on place une solution de protosulfate de fer dans une des branches du tube en U, dans l'autre une solution de sel marin, et qu'on plonge dans chacune un des pôles en platine d'une pile de deux à trois éléments; il se produit un sulfate double de fer et de soude, et du fer se dépose sur la lame négative, quelquefois en petits cristaux d'aspect chatoyant; d'autre fois en tubercules plus ou moins cristallisés, mais possédant toujours la polarité magnétique.

En général, il faut une action très-faible pour obtenir les métaux sous forme de cristaux. Une action vive ne donne que des poudres : une intensité moyenne et telle que l'eau soit près d'être décomposée, fournit souvent un métal en couche cohérente. Le degré d'adhérence que prennent les molécules dépend de la faiblesse du courant et de la dilution de la liqueur; il y a un milieu à tenir et pour la concentration du sel qui fournit le métal et pour la force du courant.

Si le courant est trop faible, il ne produira que des cristaux; trop fort, le métal n'aura pas de cohésion.

Oxydes.

En plaçant de l'eau salée dans trois capsules, faisant communiquer la première avec la deuxième, celle-ci avec la troisième, au moyen d'une

mèche d'asbeste; plongeant une lame de zinc dans la première; dans la troisième une lame de cuivre, communiquant par un fil de même métal avec le zinc, un courant s'établit; d'où résulte du chlorure de zinc dans la capsule n° 1, et de la soude dans la troisième.

En mettant une dissolution de sulfate de chaux dans le tube en U, y plongeant les pôles d'une pile très-faible; si l'on a pris toutes les précautions pour éviter l'acide carbonique de l'air, on voit au bout de quelque temps de l'hydrate de chaux cristallisé dans la branche où l'on a mis le fil négatif.

En opérant de la même manière sur le nitrate d'argent on obtient, sous forme d'aiguilles tétraédriques, un peroxyde d'argent AgO^2 qui n'a pas encore été produit par d'autres moyens.

L'hydrate d'oxyde de zinc cristallisé se produit quand on met en communication, au moyen d'un tube plein d'argile humectée de nitrate de potasse dissous, deux flacons, dont l'un contient une solution d'oxyde de zinc dans la potasse caustique et une lame de plomb; l'autre, une dissolution de nitrate de cuivre et une lame de même métal. Les deux lames sont réunies par un fil et le courant détermine l'oxydation de la lame de plomb, la décomposition du nitrate de cuivre, le dépôt du cuivre métallique sur la lame de cuivre, le transport de l'oxygène et de l'acide nitrique dans la solution alcaline; d'où résulte la saturation de la potasse et par l'acide nitrique et par l'oxyde de plomb qui se forme, et, comme conséquence, l'élimination de l'oxyde de zinc qui se dépose, à l'état d'hydrate, sous forme de cristaux prismatiques disposés en roses sur la lame de plomb.

Pour avoir de l'oxyde de plomb cristallisé, on place un diaphragme de porcelaine dégourdie, contenant une solution potassique concentrée d'oxyde de plomb, dans un bocal à moitié rempli d'acide nitrique concentré; deux lames de platine mettent les deux liqueurs en relation avec les pôles d'une pile faible : l'électrode négatif doit être plongé dans la solution alcaline. L'acide nitrique est décomposé (en acide nitreux probablement qui se dégage) et en oxygène qui se rend vers le pôle positif, dans la solution alcaline, et fait passer l'oxyde de plomb à l'état de

peroxyde qui se dépose en combinaison avec de l'eau et avec une couleur jaune.

Quand on soumet un sel de plomb soluble, à l'action d'une pile composée d'un petit nombre d'éléments, on observe un dépôt de plomb métallique au pôle négatif, et l'électrode positif se recouvre d'oxyde puce anhydre.

Chlorures.

On sait que l'acide chlorhydrique, au contact d'une lame d'argent, ne l'attaque pas sensiblement : l'insolubilité du composé qui résulte de la réaction, est sans doute la principale cause de sa presque nullité. Mais si l'on met, en contact avec l'argent, un morceau de charbon ou d'anthracite, l'action de l'acide sur l'argent en est augmentée : ce qu'il faut probablement attribuer au courant qui s'établit : le charbon négatif attire l'hydrogène qui à l'état naissant se combine avec lui ; le chlore, s'unissant lentement à l'argent, donne un chlorure cristallisé en octaèdres. Ce ne sont pas seulement des jours ou des mois qu'il faut pour que la réaction s'opère, mais des années.

Dans les mêmes circonstances, le cuivre donne du protochlorure de cuivre cristallisé.

Que l'on mette, dans l'une des branches d'un tube en U, du sel marin, dans l'autre un sel de cuivre, tous deux dissous dans l'eau, et qu'un fil de cuivre établisse la communication entre les deux branches ; on obtient un chlorure double de cuivre et de sodium.

Ainsi, tandis qu'avec des piles énergiques on peut détruire les combinaisons les plus intimes, au moyen des appareils de M. Becquerel, on peut former des composés qu'on n'obtiendrait pas par les procédés chimiques ordinaires. Il ne serait même pas possible de produire le double chlorure ci-dessus mentionné, avec un courant d'une certaine intensité, car l'effet de celui-ci serait, au contraire, de détruire ce composé.

En substituant au sel marin des chlorures de calcium, de potassium, d'ammonium, de barium, de strontium on obtient des produits de composition semblable qui cristallisent en tétraèdres réguliers. On peut de même remplacer la lame de cuivre par des lames d'argent ou de plomb,

et l'on obtient des produits analogues et même isomorphes avec les précédents.

Sulfures.

Pour obtenir des sulfures simples ou doubles, M. Becquerel emploie des tubes en U contenant du protosulfure de potassium dans une branche, du nitrate de cuivre dans l'autre; il en réunit un certain nombre pour en former une pile : la lame qui plonge dans le nitrate de cuivre du premier tube s'attache, par son extrémité, avec celle qui plonge dans le sulfure du deuxième, et ainsi de suite. Si maintenant on place des lames de cuivre dans le nitrate, et d'argent dans le sulfure, on voit du cuivre métallique se déposer en cristaux sur les lames de cuivre; les lames d'argent se recouvrent de sulfure d'argent, en cristaux octaèdres. La rapidité de ces décompositions dépend du nombre des tubes; il ne faut pas en général les multiplier par trop, car alors on n'obtiendrait pas certains produits qui peuvent résulter d'une action plus lente. En prolongeant suffisamment l'action, on peut obtenir la transformation totale de l'argent en sulfure d'argent. M. Becquerel, qui a eu l'occasion d'observer des pièces d'argent qui avaient séjourné longtemps dans des fosses d'aisances, et qui s'y étaient converties en sulfure, leur a trouvé la même texture qu'au sulfure produit dans ses tubes. Dans cette expérience, il ya double action : du protosulfure de potassium sur l'argent; du nitrate de cuivre sur le sulfure alcalin. Ou, si l'on veut, l'argent s'empare du soufre, dégage et fait passer sur le cuivre l'électricité négative; le potassium se substitue au cuivre dans le nitrate, et le cuivre se dépose sur la lame négative, c'est-à-dire sur le cuivre.

M. Becquerel admet que les pièces de monnaie ne se sulfurent pas autrement; qu'il suffit qu'une matière carbonacée, *détritus* de substance organique, se trouve en contact avec l'argent, pour que celui-ci joue vis-à-vis d'elle le rôle d'élément positif et soit capable d'agir sur les sulfures qui résultent de l'action des matières organiques sur les sulfates. Ce savant pense d'ailleurs que la cémentation, dont cette formation nous offre un exemple, que le transport du soufre dans l'intérieur de la masse du métal ne se peut bien expliquer qu'en faisant intervenir le courant. C'est par

lui, c'est par des actions électro-chimiques analogues, qu'il pense qu'on peut se rendre compte de la formation d'une foule de produits naturels.

Quand on fait plonger du cuivre, au lieu d'argent, dans la dissolution de protosulfure de potassium, on obtient du sulfure de cuivre d'un gris métallique, en très-petits cristaux.

En substituant, dans cette dernière expérience, le persulfure au protosulfure, on obtient encore un de ces composés que ces appareils peuvent seuls fournir : c'est un sulfure double insoluble de cuivre et de potassium, qui cristallise en longues et belles aiguilles blanches, inaltérables à l'air.

Le plomb donne des produits analogues.

Iodures.

Que dans la première expérience de l'article précédent, on remplace le protosulfure par l'iodure potassique, la lame d'argent par une lame de plomb, et l'on verra se produire autour de cette lame, et remplir bientôt toute la capacité du tube, de longues aiguilles blanches, soyeuses, d'iodure double de plomb et de potassium; que l'action se continue, et l'iodure double blanc sera peu à peu remplacé par des cristaux jaunes octaédriques de deuto-iodure de plomb. Dans le composé précédent, le plomb est à l'état de proto-iodure.

Si l'on veut interpréter ces deux réactions successives, il faudra dire que l'iode d'une portion de l'iodure de potassium se porte sur le plomb; que le proto-iodure de plomb s'unit à l'iodure alcalin, tandis que le potassium se substitue au cuivre du nitrate, le cuivre déplacé se déposant sur la lame de plomb. Plus tard, quand il ne reste plus d'iodure alcalin libre, celui qui s'était uni à l'iodure de plomb subit lui-même une décomposition ; son iode se porte sur l'iodure de plomb déjà formé et le fait passer à l'état de deuto-iodure, tandis que le potassium forme une nouvelle quantité de nitre aux dépens du nitrate du cuivre.

Le cuivre offre de même, d'abord un double iodure blanc en aiguilles, puis un iodure simple sous forme d'octaèdres.

Sels à oxacides.

Pour obtenir du phosphate de fer, on met dans une des branches du tube en U une dissolution de phosphate de soude, dans l'autre une solution de sulfate de cuivre : dans celle-ci une lame de cuivre, dans la première une lame de fer, et les deux lames sont mises en communication. Le courant provient du fer qui est attaqué et qui rend le cuivre négatif : sur cet élément se déposent des cristaux de cuivre ; l'acide sulfurique et l'oxygène se portent l'un sur la soude du phosphate, l'autre sur le fer, qui, oxydé, s'unit à l'acide phosphorique devenu libre.

Le phosphate ammoniaco-magnésien, qui constitue quelques calculs urinaires, peut aussi être produit par l'électro-chimie. Une dissolution de chlorure magnésien dans une branche du tube en U, de l'urine dans l'autre, où s'engage l'électrode négatif en platine d'une pile dont le pôle positif est plongé dans la dissolution magnésienne, et la réaction s'effectue. L'eau est décomposée, l'hydrogène naissant forme, avec l'azote des matières animales, de l'ammoniaque ; l'oxygène se substitue au chlore du chlorure magnésien et forme de la magnésie : ces deux bases s'unissent à l'acide phosphorique et le nouveau sel se dépose.

Cette théorie n'est peut-être pas à l'abri de toute objection, surtout en ce qui concerne la formation de l'ammoniaque, qu'il conviendrait peut-être aussi bien de rapporter à la décomposition de l'urée, ou, si l'on veut, à sa transformation préalable en carbonate d'ammoniaque.

Au reste, en employant du phosphate d'ammoniaque, au lieu d'urine, on détermine encore la production du phosphate double.

On peut produire un carbonate double de cuivre et de soude, en mettant une dissolution de bicarbonate de soude dans un tube bouché, à la partie inférieure, par un tampon d'argile humecté ; plaçant le tube dans une éprouvette en partie remplie de dissolution de sulfate de cuivre, et faisant communiquer les deux liquides par une lame de cuivre. Attaquée par le bicarbonate, l'extrémité qu'il baigne devient positive, sur l'autre bout constitué négatif se dépose du cuivre ; l'oxygène et l'acide sulfurique, transportés vers le pôle négatif, réagissent l'un sur le cuivre pour refor-

mer de l'oxyde, dont s'empare l'acide carbonique, que l'autre a chassé de sa combinaison pour prendre sa place.

L'électricité à forte tension peut aussi produire des combinaisons, mais il faut toujours qu'elle agisse lentement, que par conséquent la quantité d'électricité soit faible.

Avec une pile formée d'un grand nombre d'éléments chargés avec de l'eau pure, M. Crosse, en opérant sur du carbonate de baryte et du sulfate d'alumine, a obtenu du sulfate de baryte au pôle positif, et des cristaux d'alumine au pôle négatif.

Une pile de onze couples a donné, au bout de six mois d'action sur du fluo-silicate d'argent, de l'argent au pôle négatif, et au pôle positif de la silice sous la forme de cristaux et à l'état de calcédoine.

Cette électricité à grande tension semble surtout plus propre pour attaquer les substances insolubles, comme le verre, les silicates, les carbonate et sulfate barytiques. Mais on peut encore en opérer la décomposition avec de l'électricité à faible tension, pourvu qu'on y mette le temps, cet élément qui est tout pour nous, et qui semble n'être rien pour la nature ; car le plus grand nombre des formations minéralogiques paraissent bien dues à des causes peu intenses, mais dont la durée n'a pas été limitée.

RÉDUCTION DES COMPOSÉS INSOLUBLES.

On a remarqué que dans plusieurs des opérations dont nous avons parlé, du cuivre s'était déposé à l'état métallique. On comprend qu'il est très-facile d'en obtenir un certain nombre d'autres en employant, au lieu de la dissolution cuivreuse dont on faisait usage, une dissolution du métal qu'on veut se procurer, et ce métal lui-même comme élément négatif.

Nous en avons cité quelques exemples. Mais l'état de dissolution n'est pas indispensable. En composant un appareil avec du sel marin dans deux compartiments séparés par une couche d'argile ; plongeant dans l'un du zinc, dans l'autre un minerai d'argent corné attaché par un fil de ce métal qui communique avec le zinc, M. Becquerel est parvenu à transformer le chlorure en métal qui, dans une expérience, s'est présenté sous forme de fils contournés ; et dans une autre, qui avait été faite

sur un morceau de spath argentifère, le métal a été réduit jusque dans les fissures de la gangue, et converti en dendrites; mais le plus ordinairement il garde la forme du minerai, et est d'autant plus compacte que les liqueurs moins concentrés ont produit une réaction plus lente.

L'antimonio-sulfure et l'arsénio-sulfure d'argent donnent de l'antimoine et de l'argent, de l'arsenic et de l'argent révivifiés; le cuivre gris, les sulfures multiples de zinc, cuivre, plomb et argent peuvent également, à la longue, subir une réduction. Il n'est pas jusqu'aux minerais quartzeux qui n'éprouvent une transformation, dans les mêmes circonstances.

ÉLECTRICITÉ DES MACHINES.

Nous avons cité l'expérience de Wollaston, sur l'emploi de l'électricité des machines à frottement pour décomposer l'eau; ce résultat n'a rien qui doive étonner; car dès que l'électricité statique se déplace, il y a courant, et tout courant peut, suivant son intensité, produire des phénomènes chimiques plus ou moins marqués.

Un conducteur chargé d'électricité, qu'on approche d'un autre corps conducteur, y déterminant la décomposition du fluide neutre, attirant le fluide de nom contraire et repoussant celui de même nom, produit par cela même un courant.

Si ce conducteur est un électrolyte, qui ne puisse livrer passage à un courant qu'à la condition de subir une décomposition, on voit de suite ce qui devra arriver, et l'on aura l'explication des effets que M. Faraday a obtenus, lesquels trouvent naturellement leur place à la suite des actions lentes. Que l'on place en regard d'un conducteur chargé d'électricité positive, pour fixer les idées, une petite bande de papier coloré avec le tournesol, humectée d'une dissolution de sulfate de soude et touchant par son extrémité à un papier de curcuma humecté de même; on verra le premier papier rougir par l'acide développé, le deuxième brunir par l'action de l'alcali. Nul doute que ce conducteur imparfait n'ait une certaine charge d'électricité libre : la négative du côté du conducteur influent, la positive à l'extrémité opposée. L'acide se trouve donc avec le fluide résineux, l'alcali avec le fluide vitré.

On peut varier l'expérience en mettant une des extrémités du papier en contact avec le conducteur, l'autre bout en communication avec le sol; les résultats sont les mêmes, seulement ils sont plus prompts et plus marqués; car ici le courant est facilité par le contact de corps bons conducteurs; tandis que dans la première expérience, le courant ne se continue qu'en vertu de la déperdition par l'air. Il est même convenable le plus souvent, pour obtenir des effets sensibles, de mettre, en regard des deux bouts du papier, deux pointes en rapport, l'une avec le conducteur de la machine et l'autre avec le sol.

Déplacement des métaux par d'autres métaux.

La précipitation des métaux par les métaux n'est qu'un phénomène d'action lente, où le métal précipitant joue le rôle de conducteur ou d'élément voltaïque. Il est probable que s'il était parfaitement pur, et que la dissolution fût elle-même formée d'un sel unique, exactement neutre, que l'oxygène de l'air n'intervînt pas dans la réaction; le phénomène serait plus difficilement réalisable. Mais il est rare que toutes ces conditions soient satisfaites.

Pour qu'une première molécule de fer se substitue à une molécule de cuivre, l'intervention d'une cause étrangère semble nécessaire : car si tout est égal autour du fer, on ne voit pas comment le courant pourrait marcher dans un sens plutôt que dans le sens opposé. Mais qu'une molécule d'oxygène vienne exercer son action sur le fer, à l'instant l'équilibre est troublé, et un courant peut s'établir. Il est une foule de phénomènes de la chimie organique qui semblent pouvoir être expliqués d'une manière analogue.

Que de cas de la chimie où se manifeste cette inaptitude à produire des réactions, quand les corps mis en présence sont bien purs!

Le zinc en est un exemple banal.

L'acide nitrique parfaitement débarrassé des autres composés nitreux, n'en est que moins propre à attaquer plusieurs métaux. Mais du moment qu'un corps étranger cause, en un point aussi limité qu'on voudra, une inégalité de conditions, il n'en faut pas davantage pour que l'action puisse

commencer et devienne plus intense par réaction des premiers produits formés.

Que si l'on contestait l'existence des courants dans le sein d'une liqueur, il faudrait chercher une explication d'un fait dont ils rendent très bien compte : la précipitation d'un métal par un autre.

Nous voyons, dans les appareils électro-chimiques simples, le cuivre se déposer sur le cuivre, quand on a établi le contact avec l'autre élément. Quand on décompose les sels d'antimoine par l'étain, presque toujours de l'étain d'abord dissous, se dépose ensuite sur l'étain non attaqué.

CLASSIFICATION ET NOMENCLATURE ÉLECTRO-CHIMIQUES.

La manière dont les corps se comportent quand on les soumet à l'action de la pile, a fourni à M. Berzélius un moyen de les diviser en deux classes principales. Les uns se rendant au pôle positif, les autres au pôle négatif, M. Berzélius avait nommé d'abord les premiers corps électro-positifs, les seconds corps électro-négatifs. Mais il est clair que si on les suppose chargés, au moment de la séparation, d'électricité libre, ceux qui vont au pôle positif, doivent être négatifs et *vice versâ*.

Aussi M. Berzélius a-t-il changé depuis les noms qu'il avait employés d'abord. Ainsi l'oxygène qu'il appelait corps électro-positif absolu est devenu corps électro-négatif absolu.

Dans toutes les combinaisons de l'oxygène que l'on peut détruire par l'action de la pile, cet élément se rend toujours au pôle positif. Les autres corps simples se rendent tantôt à l'un, tantôt à l'autre pôle, ce qui dépend de l'autre corps auquel ils sont unis : ils ne sont donc négatifs ou positifs que relativement. Deux corps électro-négatifs, à l'égard de la plupart des autres, joueront, étant unis entre eux, l'un le rôle positif, l'autre le rôle négatif, ce qui donnera le moyen de les classer en série où chacun sera positif avec celui qui le précède, négatif avec ceux qui le suivent.

Si on en compose un couple voltaïque, celui qui sera plus altérable, pour parler le langage de la doctrine nouvelle, dégagera l'électricité négative, et partant se constituera lui-même positif.

Mais comme on ne peut pas décomposer tous les corps par la pile, et

qu'on ne peut pas les employer tous à former des couples, on conçoit qu'on a dû procéder bien souvent par voie d'analogie pour assigner à chaque corps sa place sur la liste.

Ce qu'on a fait pour les corps binaires du premier ordre, on peut le faire pour ceux du deuxième, ou pour les corps ternaires, si l'on aime mieux. L'acide des sels que l'on soumet à l'action du courant, se rendant au pôle positif de la pile, sera le corps négatif, et la base le corps positif : voilà pour la classification.

Maintenant, pour la nomenclature, il y a eu, il faut le dire, fort peu de chose à faire : celle de Guyton Morveau, Lavoisier, Berthollet et Fourcroy n'a point été profondément modifiée par M. Berzélius. Il y a une telle relation, entre les propriétés chimiques proprement dites des corps et leurs propriétés électro-chimiques, que la connaissance des premières permet de prédire les autres.

Pour ne pas sortir des limites de mon sujet, je me borne à cette simple indication du parti que la science spéculative a tiré des phénomènes électro-chimiques.

Mais les applications qu'on en a faites à la science pratique, ainsi qu'à l'industrie et aux arts, me paraissent mériter de plus grands développements.

APPLICATIONS.

L'on a vu quel parti Davy avait tiré de la pile pour l'étude des alcalis : nous avons à citer une autre application des courants voltaïques que l'on doit encore à ce savant illustre. Depuis assez longtemps on est dans l'habitude de doubler extérieurement les navires, pour les rendre meilleurs voiliers et pour retarder la décomposition des bois, matériaux essentiels de leur construction. C'est le cuivre rouge qu'on emploie pour cet objet. Or ce métal se laisse assez promptement corroder par l'eau de la mer, surtout dans certains parages.

Il est des anses, des golfes, des embouchures de rivières où l'abondance des matières organiques en putréfaction cause la réduction des sulfates et

leur transformation en sulfures, que décompose en partie l'acide carbonique fourni par les mêmes matières organiques ou par l'air; l'hydrogène sulfuré dégagé, brûlé et en partie converti en acides sulfureux et sulfurique, si la température est assez élevée, se condense sur les flancs des navires, comme sur tout autre objet, au grand détriment du doublage métallique. Davy, qui avait remarqué que le cuivre au contact du zinc s'altère à peine quand les métaux en contact plongent dans un même liquide; que l'énergie de celui-ci se porte tout entière sur le zinc, eut l'idée de préserver le doublage des vaisseaux par des bandes de zinc placées de distance en distance.

On sait que l'inconvénient de ce procédé fut d'être beaucoup trop efficace, et que c'est une des raisons qui l'ont fait abandonner. Le zinc ne s'emparait pas seulement de l'oxygène et des acides libres que la mer pouvait contenir; les sels terreux, eux-mêmes décomposés, laissaient précipiter leurs bases sur le cuivre, et bientôt le vaisseau s'en trouvait assez embarrassé pour être retardé dans sa marche.

A côté de cette application nous en devons placer une autre reposant sur le même principe, qui dans l'exiguïté de ses dimensions ne laisse pas que d'offrir le plus grand intérêt : je veux parler de la pile de Smithson. Une petite lame d'étain sur laquelle on enroule un mince ruban d'or battu; voilà tout l'appareil. Mais avec cet instrument on peut découvrir dans un liquide des traces d'un composé mercuriel.

MM. Danger et Flandin ont proposé de lui substituer l'emploi d'une pile terminée par deux fils d'or qu'on plonge dans le liquide suspect; suivant eux, le mercure vient s'attacher au fil positif. C'est là sans doute une erreur; car le mercure, jouant dans ses combinaisons le rôle d'élément électro-positif, doit être attiré par le pôle négatif de la pile.

L'application électro-chimique des métaux constitue, sans aucun doute, le parti le plus heureux et le plus important que les arts aient tiré des propriétés des courants électriques. L'industrie qui en est résultée n'a pas seulement réalisé la condition du bon marché, ce qui était déjà beaucoup; elle a introduit la salubrité dans un art où l'emploi du mercure exerçait, sur la santé des ouvriers qui s'y livraient, l'influence la plus funeste.

Brugnatelli paraît être le premier qui ait employé la pile pour opérer

la dorure; il expérimenta sur deux grandes médailles qu'il fit communiquer, à l'aide d'un fil d'acier, avec le pôle négatif d'une pile voltaïque, et qu'il tint plongées l'une après l'autre dans de l'ammoniure d'or.

Mais M. de la Rive est le premier qui ait songé à faire du procédé une application aux arts.

Voici comment il opérait pour dorer le cuivre ou le laiton : l'objet à dorer était placé dans une dissolution très-étendue contenue dans une vessie ou une baudruche, plongeant dans un bocal rempli d'eau acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique ou nitrique, où se trouvait également un cylindre de zinc enveloppant la baudruche, et qu'un fil métallique mettait en communication avec la pièce à dorer, préalablement décapée.

Dans cet état de choses, l'eau acidulée attaque le zinc qui, se comportant comme corps électro-positif, renvoie le fluide négatif à la pièce à dorer, sur laquelle vient se déposer l'or séparé de la dissolution par le courant.

Ce moyen est, comme on voit, un de ceux que M. Becquerel a mis en usage pour produire des actions lentes. Plus le courant est faible, mieux l'opération réussit : si l'objet est en argent, il faut aciduler l'eau du vase avec l'acide sulfurique; l'acide nitrique convient mieux quand il s'agit de dorer le cuivre ou le laiton.

Il ne faut pas laisser la pièce trop longtemps dans la dissolution : on la retire au bout d'une ou deux minutes; on la trempe dans de l'eau acidulée; on l'essuie avec un linge fin, et on la frotte fortement : il faut la plonger de nouveau dans la dissolution d'or, puis la laver encore et la frotter. Si l'objet était bruni d'avance, trois immersions dans la dissolution d'or peuvent suffire; dans le cas contraire, il en faut cinq ou six. La couleur que présente la dorure dépend du titre de l'or qu'on emploie pour préparer la dissolution; elle est plus rouge si le titre était moins élevé : elle change d'ailleurs avec la nature du métal que l'on dore, et même avec le degré de dilution de la solution d'or.

Avec huit décigrammes d'or, M. de la Rive a pu dorer huit cuillers à café, en argent, et la dissolution n'était pas épuisée. Le laiton n'est ni plus difficile à dorer, ni plus coûteux.

Toutefois, ce procédé laisse beaucoup à désirer, tant à cause du peu de solidité de la dorure, que pour les pertes inévitables qu'il occasionne. Mais le plus fort était fait, une industrie nouvelle était créée, il ne fallait que la perfectionner : résultat qui ne s'est pas fait attendre.

L'amélioration qu'ont apportée MM. Elkington et de Ruolz au procédé de M. de la Rive consiste essentiellement dans l'emploi de dissolutions alcalines d'or, aurate alcalin, cyanure d'or et de potassium, sulfure d'or et de potassium, chlorure d'or et de sodium dissous dans la soude, dissolutions de cyanure d'or dans le cyanure de potassium, dans le cyanure jaune, le cyanure rouge, etc. Avec ces liqueurs, on peut dorer le platine, l'argent, le cuivre, le laiton, le bronze, l'étain, le fer, le maillechort, etc., etc.

Pour le fer et l'étain, il faut recourir à une opération préalable; il convient de faire déposer à leur surface une légère couche de cuivre. Cette opération, si elle ne réussit pas complétement, si la couche de cuivre n'est pas bien uniformément répandue sur toute la surface de la pièce, expose à l'inconvénient d'une dorure inégale ou même partielle.

La quantité d'or qui se dépose sur le métal est indépendante de la nature de celui-ci, est proportionnelle à la durée de l'immersion, et augmente avec la température.

On peut argenter de la même manière que l'on dore; il n'y a qu'à remplacer la liqueur d'or par le cyanure d'argent dissous dans le cyanure de potassium.

L'application du platine peut encore se faire de même; mais au lieu du cyanure de platine, avec lequel l'expérience est très-longue, il vaut mieux employer le chlorure double de platine et de potassium dissous dans la potasse caustique.

On fait usage, pour toutes ces applications, non plus de vessies ou autres membranes, mais d'un ou plusieurs couples voltaïques; la pièce, parfaitement décapée, sur laquelle on veut faire déposer le métal, est attachée au pôle négatif, plongée dans un bain, où l'on fait aussi rendre l'autre pôle, et qu'il est bon d'entretenir à une température de vingt-cinq à trente degrés.

Un courant très-énergique ne donnerait pas un bon résultat; la couche n'offrirait pas assez d'adhérence.

L'espèce de décapage qu'on fait subir aux pièces à recouvrir n'est pas indifférent; le plus ordinairement, on décape par voie humide, parce que c'est le moyen le plus commode; mais le décapage par voie sèche serait bien préférable, s'il était toujours praticable. Il ne le saurait être pour les bijoux sans de grands frais; c'est surtout pour eux qu'on a recours à une voie humide particulière pour les décaper avant de dorer. On trempe les pièces dans une dissolution de nitrate de mercure : il en résulte un amalgame; la pièce lavée est frottée avec une peau douce, pour répartir uniformément le mercure sur la surface. En la soumettant alors à la dorure électro-chimique, on obtient un objet doré, mat ou brillant, suivant que l'objet employé offrait lui-même l'un ou l'autre aspect avant l'opération.

Galvanoplastie.

Dans la dorure et l'argenture, la condition essentielle à remplir, c'est que la couche déposée adhère à la pièce qu'elle recouvre. Dans une autre application de l'électricité en mouvement, on cherche, au contraire, à obtenir une couche qui ne fasse que se mouler sur l'objet et puisse s'en détacher aisément : c'est la galvanoplastie dont la découverte est due à MM. Spencer et Jacobi.

M. Spencer ayant recouvert une plaque de cuivre d'une couche de vernis à la cire et y ayant tracé des caractères avec un poinçon, comme on fait pour la gravure à l'eau forte, se servit de cette plaque pour monter un appareil à courant, suivant la méthode de M. Becquerel. Elle fut placée horizontalement dans un vase à moitié rempli de solution de sulfate de cuivre; au-dessus fut disposé un verre à bec de gaz, dont l'extrémité inférieure fut fermée par un tampon de plâtre de deux centimètres d'épaisseur, et qu'on remplit aux deux tiers d'une solution de sulfate de soude. Dans cette dissolution fut mis, et dans une position également horizontale, l'élément zinc, dont un fil conducteur établit la communication avec la plaque de cuivre; le courant décomposa le sulfate de cuivre, le

métal révivifié vint s'appliquer dans les lignes où la surface métallique était à nu, et reproduisit, en reliefs, les creux que le burin avait faits. En variant les conditions de l'expérience, la densité des dissolutions, l'épaisseur et la perméabilité du diaphragme, M. Spencer finit par obtenir des plaques assez compactes pour servir à l'impression typographique, et il put reproduire sur le papier les traits primitivement tracés dans la couche de vernis.

Le métal qui se dépose ainsi n'est pur qu'autant que la dissolution est saturée de sulfate de cuivre; à mesure qu'on en diminue la densité, il se dépose du protoxyde en proportion de plus en plus grande; au delà d'une certaine limite, on n'obtient plus que du protoxyde.

Plus le diaphragme est perméable, plus le cuivre déposé est granuleux et friable: à mesure qu'on en augmente l'épaisseur, le cuivre se dépose plus lentement, devient plus dur et plus homogène, et se rapproche du métal obtenu par fusion.

Nous avons dit que lorsqu'on veut procéder à la dorure, l'argenture, on commence par décaper la pièce, ce qui se fait le plus souvent par l'action d'un acide : pour la galvanoplastie, au contraire, où l'on cherche à éviter toute adhérence de la couche déposée avec la surface qui la reçoit, on emploie une substance qui puisse préserver les deux métaux d'un contact immédiat.

M. Spencer se servait d'une solution alcaline étendue pour laver la surface métallique dont il voulait mouler tous les contours, comme les médailles. Si après avoir obtenu une reproduction en creux d'un relief quelconque, on fait servir celle-ci de moule à un nouveau dépôt, il est évident que celui-ci offrira en relief ce qui était en relief, en creux ce qui était en creux sur le modèle primitif.

Au lieu d'exécuter ces deux opérations successives, pour obtenir la reproduction du modèle, on peut en prendre l'empreinte, soit avec une lame de plomb, en suivant le procédé de timbre sec, c'est-à-dire en exerçant une forte pression; soit en le moulant avec du plâtre; mais cette matière a besoin d'être rendue conductrice pour que le dépôt métallique se fasse uniformément sur toute son étendue; M. Spencer réalisait cette condition en y faisant adhérer une poudre métallique extrêmement

fine, ou en l'imbibant d'une solution de nitrate d'argent qu'il décomposait ensuite en l'exposant à la vapeur de l'alcool ou de l'éther phosphoré.

M. Jacobi a aussi obtenu des résultats analogues : il a pu reproduire une planche gravée, avec tous ses détails, en faisant servir la première épreuve pour en donner une seconde. Comme le degré de concentration de la liqueur est un point important, il a eu l'idée, pour qu'elle se maintînt au même point, d'employer comme électrode positif le métal même de la dissolution : le cuivre, si c'est avec une dissolution de cuivre qu'on opère ; l'or, si c'est avec une solution d'or ; ce dernier métal s'emploie, comme quand il s'agit de la dorure, à l'état de double cyanure d'or et de potassium, à l'état d'oxyde dissous dans la potasse, la soude ou leurs carbonates, sous forme de chlorure.

Pour l'argent, on peut faire usage du doublure cyanure alcalin, du nitrate, du sulfate, du chlorure ammoniacal.

En opérant avec ces deux métaux, il convient de les employer comme pôles positifs pour maintenir, ainsi que nous l'avons dit, la liqueur au même état de saturation.

Le zinc, le plomb et l'étain sont employés : le premier à l'état de sulfate, le deuxième sous forme d'acétate, le troisième en dissolution dans l'eau régale.

La nécessité de maintenir la solution au même état de saturation, ce que nous avons dit pouvoir être obtenu en employant le métal même de la dissolution, oblige à recourir à l'emploi d'un appareil composé, c'est-à-dire d'une pile d'un seul ou de plusieurs couples : on y trouve d'ailleurs l'avantage de pouvoir régler l'intensité du courant, ce qui est fort important pour obtenir un grain convenable.

Le vase, dans lequel on place la dissolution, doit nécessairement varier dans ses dimensions d'après celles de l'objet à copier : la seule condition qu'on doive réaliser, dans tous les cas, c'est de placer autant que possible les plaques électrodes parallèlement ; on peut du reste, si l'on opère sur de petits objets, tels que des monnaies, des médailles, en mettre plusieurs à la fois en regard de l'électrode positif.

La condition que doit présenter le moule, c'est d'être conducteur, et

de ne pas être attaqué par la dissolution. Si on emploie une plaque de métal, celui ci devra être plus négatif que celui de la dissolution, autrement il en opérerait la précipitation en s'y substituant, d'où résulterait une altération de la surface.

Une matière non conductrice par elle-même peut fort bien être employée, pourvu qu'on la rende conductrice par une couche mince de métal en poudre extrêmement fine, ou même qu'on y dépose d'abord à l'état de solution, et qu'on réduit ensuite par le contact d'une matière organique : quelquefois on commence par introduire celle-ci dans la substance du moule, s'il est poreux comme le plâtre, puis on y porte la solution métallique. D'autres fois on fait absorber au moule une substance que la chaleur puisse rendre onctueuse, telle qu'un corps gras ou résineux, alors on y applique la poudre métallique avec un pinceau.

On peut fort bien employer aussi la plombagine ou le charbon, ces deux corps conduisent assez bien l'électricité; on les applique comme les poudres métalliques elles-mêmes.

Il est encore utile de recourir à ces poudres, même lorsqu'on emploie un métal comme moule, pour éviter que la couche déposée n'y adhère, ce qu'on ne prévient pas toujours avec les alcalis, suivant la méthode de M. Spencer. Pour recouvrir de poudre la surface métallique, on y répand d'abord un peu d'huile essentielle qu'on laisse s'évaporer en grande partie, et on la frotte avec la poudre.

De même que pour la dorure et l'argenture, la température à laquelle on opère modifie le résultat : pour obtenir des couches offrant toute la dureté possible, il faut opérer entre 40 à 70 degrés, et maintenir le même degré de chaleur pendant toute l'opération, si l'on veut avoir un grain uniforme.

Nous avons dit qu'on avait reproduit des planches gravées et des médailles : on peut, par les procédés galvanoplastiques, copier des cachets, des empreintes de toute sorte ; des planches sur bois, et même des images daguerriennes.

EXTRACTION DES MÉTAUX.

On a fait plusieurs tentatives d'extraction des métaux, par les procédés électro-chimiques. Il paraît qu'une exploitation de minerai d'argent, fondée sur leur emploi et dirigée par un beau-frère de M. Becquerel, est, au Chili, en voie de prospérité.

MM. Gaultier de Claubry et Dechaud ont eu l'idée de les faire servir à l'exploitation des mines de cuivre. Le procédé de ces chimistes consiste à obtenir d'abord à l'état de sulfate, le cuivre dont on veut opérer la réduction. La dissolution de sulfate de cuivre doit avoir une certaine densité, on fait arriver à sa surface une dissolution moins dense de sulfate de fer : dans celle-ci est une plaque de fonte que l'on met en communication avec une lame de cuivre placée au fond de la dissolution cuivrique. Le courant s'établit, le cuivre se dépose sur la lame de cuivre, le fer et le silicium de la fonte se dissolvent.

La dissolution ferrique va donc en se concentrant de plus en plus, tandis qu'à mesure, la dissolution de cuivre s'appauvrit.

Il faut donc, car il est important que les liqueurs ne se mêlent pas, les remplacer continuellement par d'autres liqueurs ayant la densité convenable. Nul doute que ce procédé ne soit un jour appelé, en raison de la pureté des produits qu'il fournit, à jouer un rôle important dans l'industrie.

Il semble offrir de grandes chances de succès, d'abord relativement à l'économie, car les fontes les plus mauvaises sont encore assez bonnes pour y servir. Non-seulement, tout le fer peut se dissoudre et donner du cuivre, équivalent pour équivalent; mais le silicium, le phosphore, etc., que la fonte peut contenir, concourent à la réaction et produisent un effet utile.

RÉCAPITULATION.

Nous avons essayé, dans cette thèse, d'esquisser l'état actuel de nos connaissances sur les phénomènes chimiques produits par les courants électriques.

L'étude des effets merveilleux produits par l'instrument que la science doit au génie de Volta, nous a montré quelle large part d'obligations la chimie avait contractée envers lui.

L'eau assujettie à une de ces analyses rigoureuses qui, parlant à l'esprit par l'intermédiaire des yeux, le frappent d'une manière bien plus efficace;

Les alcalis scindés en deux corps différents, comme pour offrir la justification matérielle des prévisions d'un grand homme;

La démonstration des rapports invariables, nécessaires, qui enchaînent les uns aux autres tous les éléments de la nature, corps pondérables et agents impondérés:

Tels ont été les objets de prédilection de l'examen auquel nous nous sommes livré.

Nous nous sommes efforcé de présenter une idée des heureuses applications qu'on a faites des phénomènes voltaïques aux besoins de la vie civilisée, et de mettre en relief les moyens ingénieux qu'on a donnés, d'expliquer la nature en agissant comme elle, en contrefaisant ses productions.

Nous voyons souvent, en effet, dans la mince écorce du globe qui nous est accessible, les rapports des matériaux qui la composent varier d'un moment à l'autre.

De l'eau, de l'oxygène, de l'acide carbonique sont, dans une foule de circonstances, tout ce qu'il faut pour qu'une action chimique commence; si toute action chimique développe un courant, tout courant détermine une nouvelle action chimique; et l'équilibre moléculaire des

corps qui nous entourent, change aussi fréquemment que leurs rapports mutuels.

Les courants jouent donc un rôle immense dans l'économie de la nature. C'est à eux que nous devons rapporter la formation, au sein de l'atmosphère, de l'acide nitrique qui est peut-être le point de départ de toutes les combinaisons azotées.

Tout être vivant est un laboratoire où décompositions et recompositions se succèdent sans cesse, ou s'opèrent simultanément. Partout où il y a vie, on peut donc dire qu'il y a des courants, et que ces courants prennent part aux phénomènes physiologiques; qu'ils leur sont inhérents, comme la cause à son effet ou comme l'effet à sa cause, comme l'image réfléchie à son objet, comme l'ombre au corps qui la projette.

Vu :

ORFILA.



PARIS. — IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,
Rue Racine, 28, près de l'Odéon.